

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

**Reakciómechanizmusok felderítése, szerkezeti és
spektroszkópai problémák megoldása kvantumkémiai
szimulációkkal**

Stirling András

MTA Kémiai Kutatóközpont

2007

1. fejezet

Bevezetés

Az értekezésben különböző kémiai jelenségek és folyamatok mechanizmusának vizsgálatát tárgyalom[S1–S17]. Ezek a munkák nagyrészt az elmúlt néhány évben születtek. Meglehetősen változatos területeket ölelnek fel, a kevés atomot érintő gázfázisú reakcióktól a szilárd–szilárd határfelületen képződő hibahelyek szerkezeti és spektroszkópiai sajátosságainak magyarázatáig. A közös szál bennük a kvantumkémiai megközelítés és az a szándék, hogy a kvantumkémia apparátusával valamilyen érdekes kémiai problémát, jelenséget, vagy reakciót megmagyarázzunk.

A disszertációban szereplő dolgozatok a következő csoportokba sorolhatók:

- kevésatomos reakciók gázfázisban[S1–S6]
- sokatomos rendszerek szerkezeti–spektroszkópiai sajátosságainak modellezése[S7–S11]
- sokatomos rendszerekben lezajló reakciók dinamikai modellezése[S12, S13]
- szilárd felületen lejátszódó jelenségek vizsgálata[S14–S17]

A csoportok között természetesen van átfedés, mind az alkalmazott módszerek, mind pedig a vizsgált jelenségek szempontjából.

A dolgozatokban kiszámolt valamilyen fizikai vagy kémiai adatot, sajátosságot, illetve a felállított szerkezeti modellt minden lehetséges esetben összevetettük az azoknak megfelelő kísérleti eredményekkel és az egyezés mértéke szolgált a módszer, illetve a felállított modell jóságának megítélésére. Amennyiben lehetőség nyílt

rá, jóslásokba is bocsátkoztunk: reakcióutakat, kedvezőbb utakhoz katalizátort javasoltunk; kísérletek eredményére tettünk javaslatot, vagy új kísérlet elvégzését javasoltuk. Két fontos tény tette lehetővé, hogy az elméletet, mint *in silico* kísérletet használjuk: a használt módszerek fejlettsége és pontossága, illetőleg a használt szerkezeti modellek realisztikus volta.

Az elméleti munkák alapvető mozzanata a megfelelő modell kiválasztása. Ez magába foglalja azoknak az atomoknak, atomcsoportoknak a kiválasztását, amelyek nélkül – megítélésünk szerint – a vizsgált jelenséget nem tudnánk megfigyelni; magába foglalja ezen kívül az elméleti közelítés (számítási technika, elméleti szint) kiválasztását. A vizsgálatba bevont atomok számának, vagyis a szerkezeti modell nagyságának növelésével, illetve az elméleti szint emelésével a modell javítható. Az alkalmazható szerkezeti és számítási modell azonban nem javítható tetszőlegesen: ennek gátat szabnak a számítástechnika ismert korlátai. A számítástechnikában és a módszerekben zajló folyamatos fejlődést a doktori disszertációban szereplő munkák is tükrözik: a korábbi cikkek eredményeinek eléréséhez befektetett számítási költségek a ma rendelkezésre álló kapacitásokkal sokkal kisebbek lennének. Mindez azt sugallja, hogy a korábbi munkák jelentősége mára már lecsökkenhetett, és a ma nehezen elért eredmények fontossága a jövőben megcsappanhat. Különleges sajátossága ez az elméleti kémiai munkáknak: a rendelkezésre álló erőforrások keretein belül alapvetően fontos szerepe van annak, hogy jól közelítsünk meg egy adott problémát, jót kérdezzünk a jelenségről, hogy aztán értelmes és értelmezhető választ kapjunk. Egy ilyen stratégia biztosítja, hogy számítási modelltől független eredményekre jussunk. Reményeim szerint a disszertáció sok ilyen eredményt mutat be.

A kvantumkémia az elmúlt évtizedekben igen jelentős eredményeket ért el a kémiai reakciók leírása és a szerkezeti, spektroszkópiai modellezés területén. Sok módszer, illetve programcsomag vált a kísérleti munkák fontos kiegészítőjévé, legtöbbször szerkezeti és különféle spektroszkópiai információt biztosítva a kísérlethez. A reaktánsok és reakciótermékek elméleti jellemzése mellett átmeneti állapotokat is ki lehet számolni, sőt reakciómechanizmust is: egy, a reaktánsok pontjától a termékek pontjáig tartó görbét a potenciális energiafelületen. Az eredmények sokszor igen pontosak, máskor kevésbé; legtöbbször annyira pontatlanok, amennyire a használt modell eltér a valós kémiai rendszertől és amennyire az entrópia effektus és a hő-

mérséklet hatása nem elhanyagolható. A reakciók mechanizmusának szabadenergia térben történő vizsgálata jóval nagyobb számítási kapacitást igényel, ezért váltak csak az elmúlt években gyakoribbá az ilyen irányú számítások, párhuzamosan a nagyobb számítástechnikai kapacitás könnyebb elérhetőségével. Ami egy kémiai reakció a laboratóriumban, az mikroszkópikus szinten számtalan sikeres és sikertelen ütközés számtalan, bár minőségét tekintve csupán néhány (vagy akár csak egy) típusú részecske között. A hőmérséklet, a lokális koncentrációkülönbségek, fluktuációk a sebességekben mind egy-egy eltérő reakcióutat jelentenek. Ezeknek a közvetlen szimulációja a mai számítási kapacitásokkal nem lehetséges. Jelenleg durván 100 részecske 1 fs idő alatti mozgását 1 másodperc alatt tudjuk szimulálni kvantumkémiai módszerekkel, tehát reálisan legfeljebb 100 ps időtartam vizsgálata képzelhető el. Ezzel szemben a legegyszerűbb reakciók esetén is legalább 10^{10} db részecske $1 \mu\text{s}$ alatt lezajló történéseit kellene összegyűjteni. Így 12 nagyságrend az eltérés, ami a valóság és a jelenlegi szimulációs lehetőségek között húzódik. A számításokon lehet spórolni, de a vizsgálandó rendszer fizikai kémiája meghatározza azokat a határokat, amin túl a számítási modell nem csökkenthető értelmesen, csak a kiszámítandó mennyiség megkívánt pontosságának a rovására. Az egyetlen lehetőség jelenleg, hogy a vizsgálni kívánt rendszer kémiájának és fizikájának az ismeretében a méreteket és az időskálát redukálva olyan módszerrel próbálkozunk, aminek a segítségével az entrópiaváltozás még a kívánt pontossággal meghatározható. Például a metadinamikai szimulációk során nem kapunk *pontos* információt arról, hogy milyen lehetséges utakon jut el a rendszer a reagensektől a termékekig a reakciógáton keresztül, de megkapjuk, hogy milyen a köztitermékek és átmeneti állapotok szerkezete, és megkapjuk a relatív szabadenergiájukat is. Mindezt azonban egy néhány dimenziós reakciókoordináta-térben és nem a teljes konfigurációs térben. Mindazonáltal nagyon gyakran a kémiai jelenség hátterének megértéséhez nem szükséges hatalmas számítástechnikai apparátus bevetése; sokszor elegendő a probléma lényegét magába tömörítő kisebb modell segítségével azonosítani azt a mechanizmust, amely a mérettől kevésbé függve a jelenség alapjául szolgál. Tipikusan ilyen eset, amikor valamilyen szerkezeti, spektroszkópiai sajátosságot kell értelmeznünk. Ilyenkor a modellünk nagyságát az értelmezendő sajátosság lecsengésének mérettartománya határozza meg. Például egy hibahely egy kristály felületén, vagy a rács belsejében nagyon gyakran erősen loka-

lizált jelenség, mérettartománya a 10 \AA nagyságrendet nem haladja meg, így kisebb modellekkel is sokszor jó eredményt lehet elérni.

A tárgyalt munkák kulcsfogalma a mechanizmus. Vizsgálataink fő motivációja és célja az volt, hogy a tárgyalt jelenségeket, reakciókat visszavezessük atomi mozgásokra, elektronszerkezeti változásokra és ennek segítségével megmagyarázzuk a legkedvezőbb konfiguráció, a kísérleti eredményekhez vezető fizikai jelenség, vagy reakcióút létrejöttét. A felületek, hibahelyek vizsgálatakor főként spektroszkópiai információkra támaszkodva kíséreltünk meg atomi modellt felállítani, és elektronszerkezeti okokkal magyaráztuk meg a szerkezet sajátosságait és ezzel párhuzamosan az elektronszerkezeti okok alapján tudtunk kizárni más szerkezeteket. Ugyanezt a stratégiát követtük más, statikus jelenségek vizsgálatánál (pl. adszorpció, szerkezeti paraméterek megértése). Reakciómechanizmusok vizsgálata egy fokkal összetettebb: a reakció mechanizmusa az atomkonfigurációk változásának feltérképezését jelentette első lépésben, majd az ezeket irányító elektronszerkezeti hatások értelmezését a második, mélyebb szinten.

A disszertációban egybegyűjtött munkákat a számítási igényük növekedésének sorrendjében csoportosítottam és így is veszem sorra a csoportokat. A felhasznált számítási módszereket a következő fejezetben foglalom össze. A témák elején röviden összefoglalom az alkalmazott szerkezeti és számítási modellt. A számítások finomabb részleteit, a módszerek tesztelését, a különféle funkcionálok hatásainak elemzését, a módszerek korlátait nem tárgyalom, mert ezek túlságosan szerteágazó kérdések és elvonják a figyelmet az éppen vizsgált kérdés kémiájától. Ezeknek a problémáknak a tárgyalása a munkákat közlő eredeti cikkekben megtalálható, az érdeklődő olvasó ott további információkat talál a problémákról. Utána négy fejezetbe csoportosítva mutatom be a munkákat, majd tézisekként összefoglalom a legfontosabb eredményeket. A hivatkozások között a disszertáció anyagát képező cikkek S betűvel vannak jelölve, míg a többi hivatkozás normál, folytatólagos számozású.

Rövidítések jegyzéke

B3LYP: Becke–Lee–Yang–Parr, három paraméteres kicserélődési tag

BFGS: Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno algoritmus

BLYP: Becke–Lee–Yang–Parr

BP: Becke–Perdew

CLS: Core level shift; törzselektron energiaszint eltolódás

CP: Car–Parrinello

DA: Direct abstraction; közvetlen kiszakítás

DIIS: Direct inversion of the iterative subspace

DNP: Double numerical basis set + polarization function

EN: Electronegativity; elektronegativitás

ESR: Elektron spin rezonancia

ET: Electron transfer; elektron átadás

EXAFS: Extended X-ray absorption fine structure: röntgenabszorpciós
finomstruktúra-analízis

FES: Free energy surface; szabadenergia felület

GGA: Generalized gradient approximation; Általánosított gradiens közelítés

GTO: Gaussian-type orbital; Gauss bázisfüggvények

HF: Hartree–Fock

IPES: Inverse photoemission spectroscopy; inverz fotoelektron spektroszkópia

IRC: intrinsic reaction coordinata; természetes reakciókoordináta

KS: Kohn–Sham

LEED: Low energy electron diffraction; alacsony energiájú elektrondiffrakció

LEISS: Low energy ion scattering spectroscopy; alacsony energiájú ion szórás spektroszkópia

LSDA: Local spin density approximation; lokális sűrűség közelítés

MD: Molekuladinamika

NEB: Nudged elastic band

PAX: Photoemission of adsorbed xenon; adszorbeált xenon fotoemisszió

PES: Potential energy surface; potenciálisenergia felület

PS: Pszeudopotenciál

PW: Perdew–Wang

RFO: Racionális függvény optimalizálás

RI: Resonance interaction; rezonancia kölcsönhatás

SCF: Self-consistent field ; önkonzisztens mező

SHF: Superhyperfine: szuper hiperfinom

STM: Scanning tunneling microscopy; pásztázó alagút mikroszkópia

STS: Scanning tunneling spectroscopy; pásztázó alagút spektroszkópia

STO: Slater-type orbital; Slater bázisfüggvények

SVWN:Slater-Vosko-Wilk-Nusair

TPD: Temperature-programmed desorption; hőmérsékletprogramozott deszorpció

TS: Transition state; átmeneti állapot

UPS: Ultraviolet photoelectron spectroscopy; ultraibolya fotoelektron spektroszkópia

XPS: X-ray photoelectron spectroscopy; röntgen fotoelektron spektroszkópia

ZPVE: Zero point vibrational energy; zéruspont rezgések okozta hiba

2. fejezet

Módszerek

Az elektronszerkezet leírására használt módszerünk túlnyomórészt a sűrűségfunkcionál módszer volt. A sűrűségfunkcionál elmélet kiindulási egyenlete a rendszer teljes energiájának kifejezése az elektronsűrűség ($n(\mathbf{r})$) funkcionáljaként:

$$E[n] = T[n] + J[n] + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.1)$$

ahol $T[n]$ a kinetikus energia, $J[n]$ az elektron–elektron kölcsönhatást leíró funkcionál, míg az $\int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ tag a külső potenciál és az elektronrendszer kölcsönhatásának energiája. Az elektronsűrűsége felírható: $\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$, ahol N az elektronok száma a vizsgált rendszerben. A Hohenberg-Kohn tételek[18] értelmében az alapállapotú elektronsűrűség minimalizálja ezt a funkcionált. Mivel az $E[n]$ funkcionál pontos kifejezése nem ismert, a variációs elv közvetlenül nem használható fel. A sűrűségfunkcionál elmélet gyakorlati alkalmazása a Kohn-Sham formalizmusban[19] történik. Ebben a formalizmusban az energiakifejezés a következő alakot ölti (atomi egységekben):

$$\begin{aligned} E[\{\psi_j\}, \{\mathbf{R}\}] = & -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \int \psi_j^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \\ & + E_{xc}[n] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.2)$$

ahol \mathbf{R} a magok koordinátavektora, V_{ext} az elektronok által érzett külső potenciális energia és E_{xc} a kicserélődési–korrelációs energia. Az $n(\mathbf{r})$ elektronsűrűség a $\psi_j(\mathbf{r})$ egyelektron hullámfüggvényekből egyszerűen a

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\psi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (2.3)$$

egyenlet szerint számítható. Az egyelektronpályák kölcsönösen ortogonálisak egymásra és normáltak:

$$\langle \psi_j | \psi_k \rangle = \delta_{jk} \quad (2.4)$$

A Kohn–Sham módszer a következő sajátértékegyenlet–rendszerre vezet:

$$\left(\hat{H}_{\text{KS}} - \epsilon_j \right) \psi_j(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.5)$$

ahol a \hat{H}_{KS} (a Kohn–Sham operátor) a következő tagokat tartalmazza:

$$\hat{H}_{\text{KS}} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) + V_{\text{N}}(\mathbf{r}) \equiv -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

és tulajdonképpen a Kohn–Sham energia funkcionális deriváltjával hozható szoros kapcsolatba:

$$\hat{H}_{\text{KS}} \psi_j(\mathbf{r}) = \frac{\delta E}{\delta \psi_j^*(\mathbf{r})} \quad (2.7)$$

A fenti 2.6. egyenletben $V_{\text{N}}(\mathbf{r}) = -\sum_M \frac{Z_M}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_M|}$, ahol az M index az atommagok sorszámán fut végig, Z_M pedig az M . atommag töltése; $V_{\text{H}}(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_1$, és

$V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}$. A számítások kritikus pontja a kicserélődési–korrelációs funkcionál megválasztása, mivel alapvetően meghatározza a számítások pontosságát. A funkcionálokat öt csoportba oszthatjuk az elektronsűrűségtől való funkcionális függés alapján[20]. A legegyszerűbbek a lokális (LSDA) funkcionálok, amelyek csak az elektronsűrűségtől függenek. A GGA funkcionálok az elektronsűrűségeen kívül az elektronsűrűség gradiensétől is függenek, míg a meta-GGA funkcionálok a kinetikus energia sűrűségtől is. Ezenkívül kifejlesztettek hibrid és hibrid meta-GGA funkci-

onálokat is, ahol a GGA és meta-GGA funkcionálokat kombinálják Hartree-Fock kicserélődéssel. A különféle funkcionálok teljesítőképessége nem egyforma a különféle számítható fizikai és kémiai mennyiségekre, emiatt a vizsgálandó probléma természete gyakran lecsökkenti a számításhoz választható funkcionálok számát. Szerkezeti paraméterek, sőt rezgések számításánál elfogadható kompromisszum a pontosság és számítási idő között az LSDA funkcionálok használata (bár a GGA és hybrid funkcionálok kissé pontosabbak). Más fontos mennyiségekre (képződési entalpia, elektron-affinitás, ionizációs energia, reakciógát) a legpontosabb eredményeket a hibrid és a meta-hibrid GGA funkcionálok szolgáltatják[21]. Ugyanakkor vannak olyan sajátosságok, ahol a GGA közelítés nem eredményez javulást a lokális funkcionálhoz képest (pl. Raman intenzitások[22]). A számítások során a funkcionálok teljesítőképességét a vizsgált tulajdonságok szempontjából leteszteltük. Mi az SVWN[23] funkcionált a [S7, S14] munkákban, a BLYP[24] funkcionált a [S5, S6, S12, S13, S15–S17] számításoknál, a PW91 funkcionált[25] a [S8–S10] munkáknál, a BP86[26] funkcionált a [S1, S2, S12] munkákban, a B3LYP[27] funkcionált pedig a [S3–S5, S11] számításoknál alkalmaztuk. Az egyik különösen fontos probléma a használt funkcionálok esetén az elektronok úgynevezett önkölcsönhatásából származó hatás, amely miatt a delokalizáltabb állapotok kedvezőbbek a lokalizáltnál[28]. Így, ha delokalizált állapotokat kapunk megoldásként (pl. [S11]), szükséges, hogy más módszerrel ellenőrizzük, vajon a delokalizáció valódi-e, nem csupán a DFT módszer hibájából adódott. Mi ilyen esetben HF számításokat végeztünk, ami viszont az állapotokat lokalizálja, így ha a vizsgált delokalizáció HF szinten is megmarad, akkor az biztosan valódi fizikai jelenség. Egy másik fontos sajátossága a funkcionáloknak, hogy átmeneti fémek esetén a betöltött d állapotokat preferálják az s állapotokkal szemben, így előfordul, hogy az atomok alapállapotát, illetve az ionizációs energiájukat nem adják vissza megfelelő pontossággal[95–98].

A gyakorlatban az egyelektronpályákat valamilyen bázison kifejtjük és a kifejtésben szereplő együtthatók optimális értékét keressük:

$$\psi_j = \sum_{\mu} C_{\mu j} \varphi_{\mu} \quad (2.8)$$

A Kohn–Sham egyenletek a $\{\varphi_\mu\}$ reprezentációban a következő, a Hartree–Fock–Roothaan egyenletekkel analóg alakot öltik:

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu j} = \epsilon_j \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu j} \quad (2.9)$$

ahol $S_{\mu\nu}$ az \mathbf{S} átfedési mátrix eleme:

$$S_{\mu\nu} = \int \varphi_\mu^* \varphi_\nu d\mathbf{r} \quad (2.10)$$

és az $F_{\mu\nu}$ az F egyelektron Hamilton operátor mátrixeleme:

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} \equiv \int \varphi_\mu^* \hat{F} \varphi_\nu d\mathbf{r} = & \int \varphi_\mu^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \varphi_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int \varphi_\mu^*(\mathbf{r}) V_N \varphi_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \\ & - \int \varphi_\mu^*(\mathbf{r}) V_{xc} \varphi_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \varphi_\mu^*(\mathbf{r}) \frac{n(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} \varphi_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.11)$$

Számításainkban az egyelektronpályákat atomokon centrált numerikus bázissal[S7, S14], Gauss típusú bázissal[S1–S4, S9–S12], illetve síkhullám-bázissal[S5, S6, S8–S10, S13, S15–S17] írtuk le. A használt bázis nagysága és (az atomcentrált bázisok esetén) a minősége¹ a számítási modellek egyik sarkalatos pontja, és az egyes alkalmazásokkor ezeket mindig gondosan teszteltük.

Számításaink során modelljeink lehetnek elszigetelt atomi fürtök (klaszterek), vagy periodikus modellek. A probléma természete határozza meg, hogy melyik az alkalmasabb megoldás. A fürtszámítások esetén mindig lokalizált bázist használtunk², míg a periodikus modellekhez legtöbbször síkhullám bázist használtunk, bár előfordult, hogy lokalizált bázist alkalmaztunk a periodicitást is figyelembe véve[S14]. A periodikus modellek esetén, ha felszínt, vagy felületen lejátszódó jelenséget kívántunk leírni, akkor a háromdimenziós periodicitáson belül egy két-dimenzióban végtelen kristályszeletet használtunk, míg a harmadik kiterjedés irányában a modelszeleteket megfelelő nagyságú vákum választotta el.

¹kontrakciós séma, polarizációs és diffúz függvények alkalmazása

²A periodikus modellek esetén is szükség lehet egy kisebb fürt számolására, ilyenkor természetesen a periodikus modell keretein belül, síkhullám bázison számoljuk a fürtöt is.

Az alkalmazott lokalizált bázisok leggyakrabban Gauss függvényekből épültek fel. Itt a bázisfüggvény általános alakja:

$$\varphi_{\text{GTO}}^{nlm\zeta}(r, \theta, \phi) = \alpha Y_{lm}(\theta, \phi) r^{(2n-2-l)} e^{-\zeta r^2} \quad (2.12)$$

ahol α normalizáló faktor, az $Y_{lm}(\theta, \phi)$ a gömbfüggvények, n, l, m kvantumszámok, a ζ pedig a Gauss függvény lecsengését határozza meg. Az l és m kvantumszámok határozzák meg, hogy milyen típusú hidrogénszerű pályát kívánunk az adott bázisfüggvénnyel közelíteni. Több munkában[S7–S10, S14] alkalmaztam Slater-típusú bázist (változók jelentése ugyanaz, mint az előbb):

$$\varphi_{\text{STO}}^{nlm\zeta}(r, \theta, \phi) = \alpha Y_{lm}(\theta, \phi) r^{(n-1)} e^{-\zeta r} \quad (2.13)$$

A Slater-típusú bázist minden alkalommal numerikus formában alkalmazta a használt programcsomag (DMol[29]). A Slater-típusú bázis egyik, a hiperfinom kölcsönhatások számításakor jelentkező előnye a Gauss függvényekhez képest, hogy az elektronpályáknak a mag környezetében és a mag helyén való viselkedését (angol kifejezéssel: *cusp behaviour*) sokkal pontosabban leírja. Amikor hiperfinom sajátosságok változásának trendjét vizsgáltam Gauss bázisfüggvényekkel[S11], akkor a speciálisan erre a célra kifejlesztett EPR–III[30] és IGLO–III[31] bázisokat használtam.

A periodikus számításoknál síkhullám bázist használtunk. A sorfejtés általános alakja:

$$\psi_j(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_j(\mathbf{k}, \mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \quad (2.14)$$

ahol \mathbf{k} a Bloch-vektor a Brillouin-zonában, \mathbf{G} vektorok a reciprok rács vektorai és Ω az alkalmazott elemi cella térfogata. A síkhullám bázis nagyságát a 2.14 egyenletben szereplő legnagyobb hullámszámú vektor határozza meg, amely az ehhez a vektorhoz tartozó síkhullámhoz rendelhető kinetikus energiával a következőképpen adható meg (atomi egységekben):

$$E_k = \frac{|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2}{2} \quad (2.15)$$

A számítások során azzal a feltételezéssel éltünk, hogy az elemi cellák elegendően nagyok ahhoz, hogy a Brillouin zónából csupán a $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ (tehát a Γ) pontot vegyük figyelembe. A következőkben ezért a kifejezésekben kihagyjuk a \mathbf{k} -tól való függést.

Az elektronsűrűség kiszámításához kétszer olyan nagy bázisra van szükségünk, mint a hullámfüggvény esetében, mivel:

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= \sum_j |\psi_j(\mathbf{r})|^2 = \sum_j \left| \sum_{\mathbf{G}} c_j(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \right|^2 = \\ &= \sum_j \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{G}'} c_j^*(\mathbf{G}') c_j(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\mathbf{r}} \end{aligned} \quad (2.16)$$

A $\mathbf{G} - \mathbf{G}'$ különbség pedig kétszer akkora tartományt ölel fel. Síkhullám bázison a Kohn–Sham egyenletek a következő alakot öltik:

$$\sum_{\mathbf{G}'} F_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} c_j(\mathbf{G}') = \epsilon_j c_j(\mathbf{G}) \quad (2.17)$$

ahol az $F_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$ mátrixelem a következőképpen fest:

$$F_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} = \frac{1}{2} \mathbf{G}^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + \int V_{KS}(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (2.18)$$

A Kohn–Sham egyenleteket a használt bázistól függően különböző módszerrel oldottuk meg. Lokalizált bázis esetén az $F_{\mu\nu}$ mátrixot minden SCF lépésben diagonalizálva jutunk el a kanonikus Kohn–Sham pályákhoz, a diagonális $F_{\mu\mu}$ mátrixban megjelenő pályae energiákhoz és az alapállapotú teljes energiához. A síkhullámbázis esetén a rendszerint sok ezer bázisfüggvény mellett a direkt diagonalizálás kivitelezhetetlen. Kihasználva, hogy az energiakifejezést minimalizáló egyelektron pályák nem szükségszerűen kanonikusak, egy alternatív út is kínálkozik. Az energiakifejezés minimalizálását felfoghatjuk ugyanis, mint az $E[\{\psi_j\}]$ direkt nemlineáris minimalizálását a ψ_j -k terében az ortonormalitás kikötése mellett. Ezt a minimalizálást egy dinamikai megközelítésben is lehet szemlélni, amely a következő fiktív dinamikai egyenletekre vezet[32]:

$$\dot{\psi}_i(\mathbf{r}, t) = -\frac{\delta E}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r}, t)} + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j \quad (2.19)$$

A t paraméter nem valós idő, csupán a minimalizálás előrehaladtát jelzi. A fenti egyenletek a pályákat a legmeredekebb süllyedés módszerével változtatják, így

közeledve a minimum felé. A Λ_{ij} paraméterek az egyelektron hullámfüggvények orthonormáltságaért felelnek. Természetesen ennél hatékonyabb módszerek, például a konjugált gradiens módszeren alapuló eljárások és a DIIS technika[33] is használatos a direkt energiafunkcionál minimalizálásban[34]. Ezek az eljárások rendkívül hatékonyak: amíg a számított rendszer méretének (M) növekedésével a számítási idő diagonalizálás esetén M^3 -nal arányosan növekszik, addig a direkt minimalizálás időigénye, kihasználva azt a tényt, hogy az energiakifejezés egyes tagjai a valós, míg a többi tag a Fourier-térben számolható gyorsan, $M \log M$ -mel skálázódik. Amennyiben szükség van a kanonikus pályákra, illetve a pályae energiákra, akkor a minimalizálás végén egy diagonalizációt kell végrehajtani; ezt mi a Lánczos-módszer[35] segítségével végeztük el.

A síkhullám bázis hátránya, hogy az atommag közelében fellépő oszcillációk, illetve erősen lokalizált állapotok leírásához igen nagyszámú bázisfüggvény szükséges. Ezért a síkhullám bázis alkalmazásakor pseudopotenciálokat használtunk a törzselektronok leírására. Ez annyit jelent, hogy a törzselektronokat kihagyjuk a számításból, és az általuk kifejtett elektrosztatikus és kvantummechanikai hatásokat a mellék és mágneses kvantumszámtól függő új potenciális energia taggal írjuk le, amely egyúttal a vegyértékelektron pályák magközeli lefutását is egyszerűbb (cso-mósíkmentes) alakra hozza. Két különböző típusú pseudopotenciállal dolgoztunk: norma-megőrzővel és az úgynevezett ultralágy pseudopotenciálokkal. A normamegőrző pseudopotenciál azt jelenti, hogy alkalmazása normált vegyértékállapotokhoz vezet. A normamegőrző pseudopotenciált a számításaink során a következő formában alkalmaztuk[36]:

$$V^{\text{ps}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = V_{\text{loc}}(r)\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \sum_{l=0}^{l_{\text{imax}}} \sum_{m=-l}^{m=l} Y_{lm}^*(\Omega_{\mathbf{r}}) \delta V_l^{\text{ps}}(r) \frac{\delta(r - r')}{r^2} Y_{lm}(\Omega_{\mathbf{r}'}) \quad (2.20)$$

ahol $V_{\text{loc}}(r)$ a lokális pseudopotenciál, a $\delta V_l^{\text{ps}}(r) = V_l^{\text{ps}}(r) - V_{\text{loc}}(r)$ tagok pedig l függő komponensek, az $\Omega_{\mathbf{r}}$ pedig az \mathbf{r} vektorhoz tartozó két szögkoordináta polárkoordináta rendszerben. Az itt felírt, szemi-lokális formát a gyakorlatban teljesen nem-lokális formára transzformálva használtuk[37]. Az ultralágy pseudopotenciálok jelentős számítási megtakarítást eredményezhetnek. Ezek a potenciálok nem vezetnek normált vegyértékállapotokhoz, így a hiányt a számításokban figyelembe

kell venni. A következő általános egyenlet írja le a pseudopotenciál alakját (az alkalmasabb *bra-ket* jelölést használva):

$$V^{\text{usps}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = V_{\text{loc}}(\mathbf{r}) + V_{\text{nonloc}} = \sum_I V_{\text{loc}}^I(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|) + \sum_{n,m,I} D_{nm}^{(0)} |\beta_n^I\rangle \langle \beta_m^I| \quad (2.21)$$

ahol a β_n^I függvények és a $D_{nm}^{(0)}$ a pseudopotenciál alapvető mennyiségei és minden atomra mások és mások. A β_n^I -k az egyes atomokon centráltak, tehát közvetve az atomi koordinátáktól is függnnek:

$$\beta_n^I(\mathbf{r}) = \beta_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I) \quad (2.22)$$

A β_n függvények polárkoordinátás alakja egy szorzat, amely tartalmazza az impulzusmomentum sajátfüggvény tényezőt a szögkoordinátákban és egy radiális tagot, amely gyorsan 0-hoz tart az atomtörzsön kívül. Az n és m indexek az összes ilyen β_n függvény számáig futnak. Az elektronsűrűség a következőképpen adható meg:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i \left[|\psi_i(\mathbf{r})|^2 + \sum_{nm,I} Q_{nm}^I(\mathbf{r}) \langle \psi_i | \beta_n^I \rangle \langle \beta_m^I | \psi_i \rangle \right] \quad (2.23)$$

A $Q_{nm}^I(\mathbf{r}) = Q_{nm}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I)$ függvények szintén a pseudopotenciált definiálják. A β_n és a Q_{nm} függvényeket, valamint a $D_{nm}^{(0)}$ paramétereket a pseudopotenciál előállításakor származtatjuk atomi *ab initio* számításokból. A ψ_i függvények az egyelektron Kohn–Sham pályák. Az ultralágypseudopotenciálok esetén az egyelektron Kohn–Sham pályák egy általánosított ortonormáltsági kritériumot elégítenek ki:

$$\langle \psi_i | S(\mathbf{R}_I) | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.24)$$

ahol az S hermitikus átfedési operátor a következőképpen adható meg:

$$S = 1 + \sum_{nm,I} q_{nm} |\beta_n^I\rangle \langle \beta_m^I| \quad \text{ahol} \quad q_{nm} = \int Q_{nm}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.25)$$

Szerkezeti optimalizáláshoz leggyakrabban a BFGS[38] algoritmust alkalmaztuk[S1–S7, S11–S17], de alkalmaztunk[S8, S9] csillapított molekuladi-

namikai megoldást is (az *ab initio* MD eljárás során folyamatosan elvonjuk az ionok kinetikus energiáját, így érünk el egy energiaminimumot). Átmeneti állapotok potenciális energiafelületen való számításakor[S3–S6, S12, S13] az RFO (rational function optimization) technikán alapuló módszereket[39, 40], illetve a nudged elastic band (NEB) módszert[41] alkalmaztuk. A stacionárius állapotok jellegét az abban a pontban számolt erőállandó mátrix vizsgálatával határoztuk meg: minimumokban pozitív definit a Hess mátrix, míg átmeneti állapotoknál egyetlen negatív sajátértéket kaptunk. Az átmeneti állapot által kijelölt reakcióutat a Hess-mátrix negatív sajátértékéhez tartozó normalkoordináta irányában indított legmeredekebb süllyedés, vagy IRC[42] módszerrel követtük (a kétféle módszer kis lépések esetén ekvivalens). A rendszer energiaminimumában további jellemzőket számoltunk a hullámfüggvényből: Mulliken-féle populációkat, illetve Mayer kötésrendet[43].

Az egyensúlyi állapotokat további termokémiai és szerkezeti értékekkel, valamint spektroszkópai számításokkal azonosítottuk. Ilyen mennyiségek voltak a rezgési frekvenciák[S3–S5, S7, S12, S15], az ESR (elektronspin rezonancia) hiperfinom felhasadások[S8–S11] és a CLS (core-level shift: törzselektron kémiai eltolódás) értékek[S17], amelyek röntgenfotoelektron spektroszkópai mérésekből származtathatók.

A rezgési frekvenciákat az analitikusan[S3, S4, S12], vagy a numerikusan[S5, S7, S15] számított második derivált mátrix diagonalizálásából nyertük.

A hiperfinom felhasadásokat hibahelyek azonosítására használtuk. A hibahely párosítatlan elektronjának hiperfinom kölcsönhatását a következő Hamilton operátor írja le: $H = \mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{S}$, ahol az \mathbf{A} hiperfinom tenzor az elektron ($S=1/2$) és a magspin ($I=1/2$ a ^{29}Si esetén) közötti csatolás leírásáért felelős. Az \mathbf{A} komponensei: $A_{ij} = a\delta_{ij} + b_{ij}$, ahol

$$a = \frac{8\pi}{3} g_e \mu_e g_M \mu_M \rho_s(\mathbf{R}) \quad (2.26)$$

$$b_{ij} = g_e \mu_e g_M \mu_M \int \rho_s(\mathbf{r}) \frac{3r_i r_j - \delta_{ij} r^2}{r^5} d^3\mathbf{r}. \quad (2.27)$$

Itt $\rho_s = \rho_\uparrow - \rho_\downarrow$ az elektronspin sűrűség, g_e a szabad elektron g faktora, μ_e a Bohr magneton, g_M az M (pl. ^{29}Si) mag g faktora, míg μ_M a megfelelő magmagneton. Az \mathbf{r} helyzetvektor pedig a mag \mathbf{R} helyvektorához igazodik. Az a izotróp tag a Fermi-

féle kontakt kölcsönhatás, míg a b_{ij} anizotróp hozzájárulás dipól–dipól kölcsönhatás eredménye. Az A_{ij} mátrix diagonalizálásából kapjuk meg a hiperfinom kölcsönhatás főtengeleket és a hiperfinom felhasadásokat.

A CLS értékek kiszámolását pirit felületen előforduló kén– és vasatomok kémiai állapotának azonosítására használtuk. Ezekben a számításokban a törzselektronok pályae energiái nem állnak közvetlenül rendelkezésre a pszeudopotenciál közelítés miatt. Mindazonáltal közvetett úton hozzájuthatunk az eltolódásokhoz[44]. A vizsgálandó atomra egy olyan pszeudopotenciált származtatunk, ahol a referencia atomi állapotban az atomtörzs kérdéses alhéjából egy elektront felgerjesztettünk a vegyértékhéjra. Ezután egy teljesenergia számítást végzünk a rendszerünkön. Más kémiai helyzetben lévő atomra hasonlóképpen elvégezzük a teljesenergia optimalizációt. Alkalmasan megválasztott referenciaatomhoz (pl. az egyik tömbi atomhoz) viszonyítva a kapott energiákat, megkapjuk a CLS értékeket, amelyeket azután a kísérleti adatokkal összevetve értelmezhetjük a fotoelektron spektrumot. .

A vizsgált kémiai reakciók mechanizmusának felderítéséhez többféle stratégiát alkalmaztunk[S1–S6, S12, S13]. Kevés atomból álló rendszerek esetén a potenciálisenergia felületen (PES) mozogva kerestük meg a reakcióutat[S1–S4], míg bonyolultabb esetben a reakció szabadenergia felületét (FES) térképeztük fel molekuladinamikai szimulációval[S6], de szintén izgalmas volt a két szemléletet ötvözni ugyanabban a munkában[S5, S12, S13]. A reakciók vizsgálatának alapvető kiindulási mozzanata a reakciókoordináta, vagy –koordináták $\mathbf{s} = (s_1, s_2, \dots, s_\alpha, \dots)$ megválasztása. Ezeknek a koordinátáknak a terében (vagy irányában) térképezzük fel a választott energiafelületet. A PES-en a korábban leírt módszerekkel azonosítva a kiindulási, a végtermékek, az intermedierek és az átmeneti állapotok szerkezetét, azok energiáiból kaptuk meg a reakcióút energia diagramját és a reakció mechanizmusát. A molekuladinamikai szimulációkat a Car–Parrinello (CP) módszerrel[45] végeztük, amely lehetőséget biztosít arra, hogy a magmozgások követéséhez szükséges erőket elegendően nagy pontossággal számoljuk a sűrűség funkcionál elmélet alapján. A CP módszerben a magok (pontosabban atomtörzsek) mozgásához szükséges erők gyors számításához bevezetünk egy fiktív dinamikai rendszert, ami az elektronrendszer mozgásáért felelős, és ennek segítségével nyerjük minden időlépésben az atommagokra ható erőket. Az elektronrendszer dinamikai leírásában az általánosított változók a Kohn–Sham pályák és azok idő szerinti deriváltjai. A magmozgás és a

fiktív elektrondinamika a Kohn–Sham potenciálisenergia tagon keresztül csatolódik:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{\text{CP}}(\mathbf{R}, \dot{\mathbf{R}}, \{\psi_i\}, \{\dot{\psi}_i\}) = & \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - E[\{\psi_i\}, \mathbf{R}] \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \mu \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}) \end{aligned} \quad (2.28)$$

ahol μ az elektronrendszer általános sebességeihez rendelt fiktív tömeg, a Λ_{ij} értékek pedig az ortonormáltsági megszorítás Lagrange-féle szorzói. A CP módszerben a felírt Lagrange függvény a következő mozgásegyenletekhez vezet:

$$\mathbf{M}_I \ddot{\mathbf{R}}_I = -\nabla_I E[\{\psi_i\}, \mathbf{R}] \quad (2.29)$$

$$\mu \ddot{\psi}_i = -\hat{H} |\psi_i\rangle + \sum_j \Lambda_{ij} |\psi_j\rangle \quad (2.30)$$

A fenti egyenleteket numerikusan kiintegrálva jutunk a rendszer atomjainak mozgásához. Az integráláshoz szükséges időlépés nagysága a fiktív elektronrendszer tulajdonságaihoz igazodik, és a 0.1 fs nagyságrendbe esik.

A szabadenergiát a választott reakciókoordináták terében a

$$F(\mathbf{s}) = -k_B T \ln P(\mathbf{s}) \quad (2.31)$$

egyenlet alapján kapjuk meg, ahol $P(\mathbf{s})$ a rendszer valószínűség eloszlása a reakciókoordináták terében:

$$P(\mathbf{s}) = \frac{1}{Q} \int e^{-\frac{V(\mathbf{R})}{k_B T}} \delta(\mathbf{s}(\mathbf{R}) - \mathbf{s}) d\mathbf{R} \quad (2.32)$$

$V(\mathbf{R})$ a vizsgált rendszer energiája a magkoordináták függvényében, a Q mennyiség pedig a rendszer partíciós függvénye: $Q = \int e^{-\frac{V(\mathbf{R})}{k_B T}} d\mathbf{R}$. Az $\mathbf{s}(\mathbf{R})$ vektor a reakciókoordináták aktuális értékét mutatja az adott \mathbf{R} magelrendeződésnél.

A szabadenergia felület feltérképezéséhez a molekuladinamikai módszer keretein belül szükség van még valamilyen eljárásra, ami a vizsgált rendszert keresztülviszi energiagátakon. Munkáink során a metadinamikai módszert[46, 47] használtuk, ami lehetőséget biztosít arra, hogy az $\mathbf{s} = (s_1, s_2, \dots, s_\alpha, \dots)$ egy vagy több reakció-

koordináta terében felderítsük a vizsgált rendszer szabadenergiáját. A rendszer a metadinamikai szimuláció során a következő Lagrange függvény hatása alatt mozog:

$$\mathcal{L}_{\text{meta}} = \mathcal{L}_{\text{CP}} + \sum_{\alpha} \frac{1}{2} M_{\alpha} \dot{s}_{\alpha}^2 - \sum_{\alpha} \frac{1}{2} k_{\alpha} (S_{\alpha}(\mathbf{R}) - s_{\alpha})^2 + V(t, \mathbf{s}) \quad (2.33)$$

ahol $V(t, \mathbf{s})$:

$$V(t, \mathbf{s}) = W \sum_{\substack{t'=\tau_G, 2\tau_G, 3\tau_G, \dots \\ t' < t}} \exp \left(-\frac{|\mathbf{s} - \mathbf{s}(t')|^2}{2\delta\sigma^2} \right) \quad (2.34)$$

a k_{α} és az M_{α} fiktív rugó és tehetetlenségi állandók pedig megszabják, hogy a választott s_{α} reakciókoordináták milyen sebességgel mozogjanak a rendszer magmozgásaihoz mérten. A τ_G időtartam megadja, hogy az időfüggő potenciális energia mennyi idő múlva bővül a következő Gauss függvénnyel. A metadinamikai szimuláció során a rendszer olyan mozgást végez a választott reakciókoordináták terében, amint azt a rendszer szabadenergiája és az időfüggő potenciálisenergia tag együttesen megszabja; ez utóbbi arra kényszeríti a rendszert, hogy a teljes rendelkezésre álló térben derítse fel a szabadenergia felületet. Az időfüggő potenciál ugyanis fokozatosan kitölti azt a szabad energia minimumot, ahol a rendszer tartózkodik és átemeli a rendszert a nyeregponton keresztül a szomszédos minimumokba. Amikor az elérhető összes minimum feltöltődött, akkor a rendszer szabadon diffundál a teljes koordinátatérben. Ekkor, egy konstanstól eltekintve, az időfüggő potenciálisenergia tag a szabadenergia ellentetje lesz:

$$F(\mathbf{s}) \approx -V(t, \mathbf{s}) \quad (2.35)$$

Ha az időfüggő potenciálisenergia kifejezésében használt Gauss függvények paraméterei elegendően kicsik, akkor a rendszer a szimuláció során először mindig a legalacsonyabb energiagáton halad át. Amennyiben a paramétereket nagyobbra választjuk, akkor a FES-t durvább felbontásban kapjuk meg, és nem feltétlenül látunk minden lehetséges reakcióutat. Hangsúlyozandó, hogy a metadinamikai szimuláció célja a szabadenergia felület feltérképezése a kiválasztott koordinátatérben, és a molekuladinamika, amivel a rendszert mozgatjuk, ennek az egyik lehetséges eszköze: a metadinamika során a kapott trajektória nem a rendszer valódi mozgása; a szimu-

lációs idő nem valódi fizikai idő; fizikai tartalma csupán az észlelt köztitermék és átmeneti állapot konfigurációknak van.

A metadinamikai szimulációk során a leggyakrabban használt reakciókoordináta típus a koordinációs szám volt. Ez két, vagy több atom, illetve atomcsoport koordinátáinak olyan folytonos függvénye, ami megadja, hogy van-e köztük kémiai kötés, vagy nincs. Mi a következő függvénnyel definiáltuk a koordinációs számot:

$$S_{AB} = \sum_{i=1}^{N_A} \left[\sum_{j=1}^{N_B} f_{AB} \right] \quad (2.36)$$

ahol

$$f_{AB} = \frac{1 - \left(\frac{r_{ij}}{R_{AB}}\right)^p}{1 - \left(\frac{r_{ij}}{R_{AB}}\right)^q} \quad q > p \quad (2.37)$$

ahol N_A és N_B az érintett atomcsoportokban (A és B) található atomok száma; r_{ij} az i . és j . atom távolsága; R_{AB} pedig az a határtávolság, ami meghatározza, hogy mikor tekintünk kötésben lévőnek egy A és egy B atomot. Az S_{AB} jelenthet koordinációs számot két atom között ($N_A = N_B = 1$), vagy több atom, vagy atomok csoportja között.

A disszertációban összegyűjtött munkákban többféle programcsomagot használtam, és volt, ahol a programcsomagba a szükséges, ám hiányzó részeket beprogramoztam. A következő programokat használtam: deMon[48], dMol[29], dSolid[49], Gaussian[50], Turbomol[51], CPV[52], CPMD[53].

3. fejezet

Eredmények

3.1. Kevésatomos reakciók mechanizmusa gázfázisban

3.1.1. Nitrogén-oxidok (N_2O és NO_2) reakciója $3d$ átmenetifémekkel

Ez a fejezet az [S1–S3] munkákat tárgyalja. Az alkalmazott szerkezeti és elméleti modell: gázfázisú fürtszámítások, BP és B3LYP funkcionálok, 6–311+G* bázis az N és O atomokra, és Schäfer-féle (14,9,5)/[8,5,3] + 2 polarizációs és 1 diffúz függvény bázis az átmenetifém atomokra.

Az N_2O és NO_2 molekulák reakciója átmenetifémekkel az utóbbi időkben kiemelt figyelmet kapott, mivel a reakciómechanizmusukat összefüggésbe hozták olyan folyamatokkal, mint az N–O kötés katalitikus aktiválása, átmenetifémek oxidációja, korrózió, vagy a Föld légkörében lezajló kémiai átalakulások[54–89].

A kísérletek szerint a nitrogén-oxid N–O kötését az átmenetifém atom felszakítja és fém-oxid molekula, valamint N_2 , illetve NO molekula képződik:



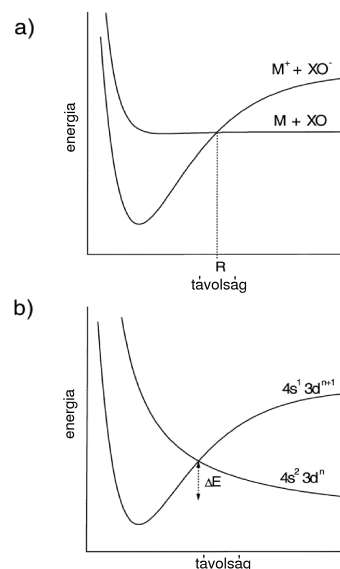
A 3.1 reakció kinetikáját mindegyik $3d$ átmenetifém atomra megmérték[58–74], míg a 3.2 reakciót a Sc[56, 57], Ti[55, 64], V[54] és Fe[72] atomok esetében.

Két alapvető kísérleti technikát alkalmaznak ezekben a mérésekben: kemiluminiscens, illetőleg lézerindukált fluoreszcens detektálást akár sugár-gáz, akár sugár-sugár elrendezésben, megfelelően alacsony nyomáson. A reakciók kinetikája nem egységes. Mind az N_2O , mind pedig az NO_2 esetében bimolekulás folyamatokat észleltek, de NO_2 esetén igen gyors reakciókat, függetlenül a fém atom gerjesztettségétől. N_2O esetében az ütközések, dacára a mért nagy reakcióentalpiának, meglehetősen lassúak, és a reaktánsok ütközései nem hatékonyak (rugalmasak), a mért aktiválási energiák a 2–10 kcal/mol tartományba esnek. A N_2O molekulával a gerjesztett fématomok reakciói hatékonyabbnak bizonyultak az alapállapotúaknál.

Három különböző reakciómechanizmust javasoltak a kísérletek értelmezésére. Az elektronátadási (electron-transfer, ET) mechanizmus[58, 59, 90] kulcslépése egy elektron átugrása az egyik reaktánsról a másikra a szigony mechanizmus[90] szerint (3.1a. ábra). Az elektronátugrás távolsága (R) és a hatáskeresztmetszet ($R^2\pi$) a reaktánsok ionizációs energiája (IE) és elektronaffinitása (EA) segítségével kifejezhető:

$$R = e^2 / [4\pi\epsilon_0(IE - EA)] \quad (3.3)$$

ahol e az elektron töltése, az ϵ_0 pedig a permittivitás. A közvetlen kiszakítás mechanizmusa (direct abstraction, DA, 3.1b. ábra)[58, 59] szerint a fématom egy semleges oxigénatomot hasít ki a nitrogén-oxid molekulából. Mivel az alapállapotú fématom rendszerint $4s^23d^n$ konfigurációjú (kivéve Cr), a fémoxidban ugyanakkor a fématom elektronállapota rendszerint a $4s^13d^{n+1}$ konfigurációval korrelál (kivéve Co és Ni), ezért ebben a modellben a reakcióút keresztül megy egy gáton, ami a $4s^23d^n$ és a $4s^13d^{n+1}$ felületek kereszteződéseként áll elő. A rezonancia kölcsönhatás (resonance interac-



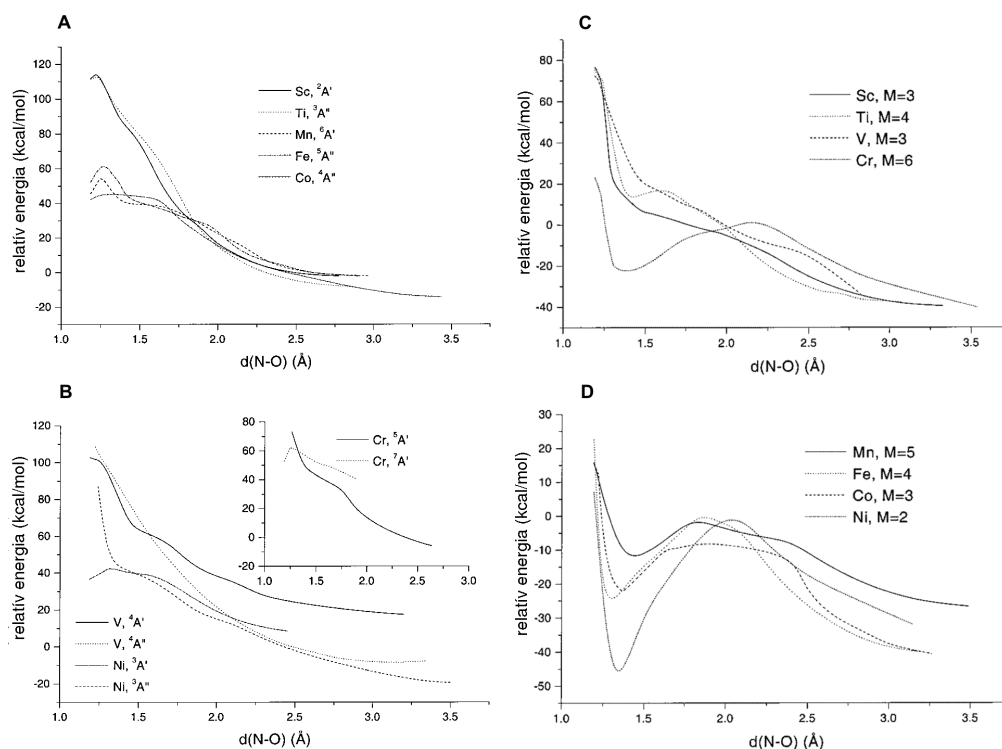
3.1. ábra. Egyszerűsített potenciálisenergia görbék az ET és a DA reakciómechanizmusok értelmezéséhez.

tion, RI) modellben[87–89] a sebességi együttható Arrhenius paramétereit az N_2O elektronnaffinitásából, a képződő fémoxid kötési energiájából, és a fématom ionizációs és $s - p$ gerjesztési energiájából határozzák meg. A modell sikeresnek bizonyult alkáli és alkáliföldfém atomok reakcióinak leírásánál[87], azonban átmenetifémek esetén kevésbé működik[74].

Egyik mechanizmus sem tudja teljeskörűen leírni a fenti két egyenlettel jellemzett reakciókat. Elméleti számításokat átmenetifémek és N_2O reakciójára a [S3] munkával egyidőben publikáltak[91], ahol B3LYP és coupled cluster számítások segítségével írták le a reakciókat és az aktiválási energiákat a képződött fém–oxid kötési energiájával korreláltatták. Az [S1–S3] munkákban a célom az volt, hogy a lehető legteljesebb körben leírjam az átmenetifémek és a kétféle nitrogén–oxid reakcióit, értelmezsem a reakciómechanizmusukat és amennyiben lehetséges, a mechanizmus alapján a reakciók aktiválási gátját korrelációba hozzam mérhető fizikai mennyiséggel. Az általam elvégzett tanulmányok közül a [S3] munka a legteljesebb körű, és a tapasztalatok azt mutatják, hogy az adott reakciók leírására legalkalmasabb kicserélődési–korrelációs funkcionállal (B3LYP) dolgozik. Ezenfelül a [S3] bizonyos vonatkozásban még korrigálja is az [S1] munkát, hiszen a vizsgálatba bevont PES tartomány sokkal szélesebb volt, így itt már jelentős aktiválási energiákat kaptam a Sc, Ti és V atomok és N_2O reakciójában, míg az NO_2 esetében ilyen különbség nem jelentkezett.

A számolt adiabatikus reakciógörbék a 3.2. ábrán láthatók. Mindkét nitrogén–oxid esetén az out-of-plane $\eta_{N,O}^2$ elrendeződés¹ volt a kezdeti konfiguráció. Az energiagörbéket a bomló N–O kötés hosszának függvényében adtam meg. Különböző kiindulási elrendezéseket teszteltem és azt találtam, hogy az N_2O esetében az egy egyenesbe, vagy ehhez közel eső elrendeződés rendkívül kedvezőtlen, úgyszintén az $\eta_{N,N}^2$ orientáció. A reakciónak kedvező kiindulási helyzet a $\eta_{N,O}^2$ elrendeződés. A nemlineáris elrendeződés erőteljes preferenciája jelzi, hogy az $M+N_2O$ ütközések kis hatékonysága annak a következménye, hogy a rossz szögből érkező, vagy az N_2 részbe csapódó fématomok nem tudják az N–O kötet bontani. Az NO_2 reakciójánál mind az $\eta_{N,O}^2$, mind pedig az η_O^1 és az $\eta_{O,O}^2$ irányok kedvezőek a reakcióhoz. A reakciók a $Cr + N_2O$ folyamat kivételével mindannyian megtartják a kiindulási spin multiplicitást, míg a $Cr + N_2O$ esetén egy szeptett–kvintett váltást figyelhetünk meg. Ez a Cr

¹Az η jelölésmód megadja egy aszimmetrikus ligandum koordinációja esetén, hogy hány atommal kapcsolódik a központi atomhoz és melyek azok.



3.2. ábra. $M+N_2O$ (A, B) és $M+NO_2$ (C, D) reakciók energiagörbéi. M jelzi az energiafelület multiplicitását.

atom kiindulási $4s^1 3d^5$ konfigurációjának köszönhető. Míg az NO_2 esetén az összes reakció megőrizte a kiindulási elektronállapot szimmetriáját, az N_2O esetében a V és Ni atomok reakciója során felületkereszteződést tapasztalunk.

A 3.1. táblázatban található az N_2O reakcióiban azonosított átmeneti állapotokhoz tartozó aktiválási energiák (zéruspont rezgések által okozott hibák (ZPVE) figyelembevételével), és az állapotok néhány jellegzetes szerkezeti és rezgési adata. A 3.2. táblázatban pedig a 3.1 és a 3.2 folyamatok reakcióenergiája és a reakciótermék komplexek stabilitási energiája található.

A reakciógörbékéből és a 3.1. táblázatból látszik, hogy az N_2O reakcióiban a reakcióutak a folyamat nagyon korai szakaszában áthaladnak egy viszonylag csekély gáton, majd a reakció nagy energiaszabadulással játszódik le és N_2 képződés mellett létrejönnek az átmenetifém-oxid molekulák. A számolt aktiválási energiák a legtöbb esetben csupán kvalitatív egyezést mutatnak a kísérleti értékekkel. Az

3.1. táblázat. Az $\text{N}_2\text{O} + \text{M}$ reakciók átmeneti állapotának jellemző adatai. Az aktiválási energiák kcal/molban, távolságok Å-ben, szögek fokban, frekvenciák cm^{-1} -ben vannak megadva.

Atom	$E_a(\text{elm.})$	$E_a(\text{exp.})^a$	M–O	ONN	ν_1^b	ν_2^c
Sc	1.17	2.87	2,340	173	394i	93
Ti	0.42	3.42	2.232	171	350i	97
V	–2.32	2.56	2.272	168	295i	118
Cr	7.90	5.04	2.536	155	233i	93
Mn	7.71	10.68	2.336	150	288i	92
Fe	4.27	10.61	2.067	150	309i	114
Co	2.48	11.66	2.053	148	249i	158
Ni	2.06	2.70	2.011	150	223i	162

^aKísérleti értékek a [74] munkából. ^bA képzetes frekvenciaértékekhez tartozó elmozdulás az aktiválási gáton való áthaladás: M–O és N–O nyújtási belső koordináták együttesen. ^cEhhez a frekvenciához tartozó normálrezgésben a fématomnak az N–O tengellyel párhuzamosan történő elmozdulása dominál (M–O–N hajlítás)

eltérések abszolút értékének átlaga 3.7 kcal/mol. A több esetben tapasztalt nagy eltérés oka kettős. Egyrészt az alkalmazott DFT módszerrel az átmeneti fématomok alapállapotú energiája nem számolható megbízhatóan[94–98]; másrészt a kísérleti eredmények szabadenergia értékek, míg a számolt értékek csupán az entalpiának felelnek meg. Az átmeneti állapot további jellemzésére a képződő kötés hossza, az N_2O behajlása és az átmeneti állapothoz tartozó képzetes frekvencia szolgálhat. Az M–O kötéshossz az átmeneti állapotban a Sc–V és a Cr–Ni tartományban csökkenő trendet mutat (a V–Cr közötti kötéshossz növekedés a Cr félig betöltött d héja miatt következik be), míg az N_2O meghajlása egyre erőteljesebb, míg el nem éri a 150 fokot. Az átmeneti állapothoz tartozó képzetes frekvencia megfelel az M–O kötés és az N–O kötés ellentétes fázisban történő rezgésének. Az átmeneti állapot legalacsonyabb frekvenciájú rezgése a fématom N–O tengellyel párhuzamos elmozdulását írja le: a rezgés alacsony frekvenciája jelzi, hogy a reakció gátja nem nő számottevően, ha a fématom támadási iránya kismértékben megváltozik, tehát ebben az irányban a PES széles belépési csatornával rendelkezik.

Az NO_2 reakciók energiaprofilja eltérő reakciómechanizmusra utal. A Sc és V kivételével a görbék egy minimumon, majd egy maximumon mennek keresztül. A minimum a Ti atom reakciójánál egy $\eta_{\text{N}_2\text{O}}^2$ Ti– NO_2 komplexnek felel meg, míg a

3.2. táblázat. Reakcióenergiák és a reakciótermék komplex stabilitása (kcal/mol). A megfelelő kísérleti értékek[92, 93] a zárójelben található. Az energiaértékek a ZPVE értékekkel korrigálva vannak.

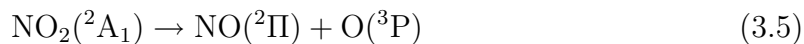
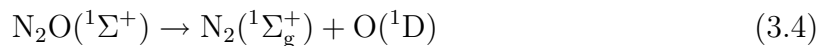
	Atom	ΔH^a	ΔH_s^b
N ₂ O	Sc	113.9 (119.5)	2.32
	Ti	113.3 (117.5)	2.29
	V	104.8 (106.4)	0.20
	Cr	55.0 (59.6)	7.35
	Mn	47.7 (46.3)	3.76
	Fe	54.4 (54.1)	—
	Co	44.5 (48.8)	8.22
	Ni	39.0 (48.1)	13.5
NO ₂	Sc	83.4 (88.5)	34.3
	Ti	82.9 (86.5)	32.3
	V	74.4 (75.4)	28.2
	Cr	24.5 (28.6)	34.8
	Mn	17.3 (15.3)	21.2
	Fe	24.0 (23.1)	34.3
	Co	14.1 (17.8)	37.8
	Ni	8.5 (17.1)	31.5

^aReakcióenergia: az egymástól elszigetelt reakciótermékek és a kiindulási reagens molekulák energiájának különbsége. Zárójelben a kísérleti értékek[92, 93] vannak feltüntetve. ^bA termék komplex stabilitása: az optimalizált termék komplex és a reakciótermékek energiájának különbsége. A Fe + N₂O reakcióra OFe–N₂ komplex képződését nem észleltük.

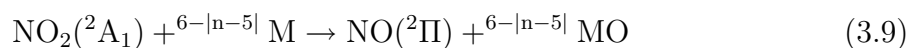
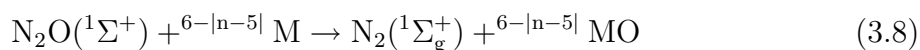
Cr, Mn, Fe, Co és Ni esetén egy sík $\eta_{O,O}^2$ komplex képződésnek. A reakciók ezután egy energiagáton haladnak át, ami azonban a kiindulási energiaszintnél mélyebben van, így várhatóan a reakcióhő a reakciót átviszi a reakciógáton. A reakcióhő kisebb az NO₂ reakcióira, mint az N₂O esetében (3.2. táblázat). Ugyanakkor a reakciótermékek egyesülése nitrozilkomplexszé erősen exoterm folyamat, olyannyira, hogy az M+NO₂ folyamat felfogható egy beékelődési reakciónak is, amely OM–NO komplexet eredményez. A nitrozilkomplex egyedül a Ni esetén magasabb energiájú, mint a reakcióút korábbi fázisában lokalizált M–NO₂ komplex. Ez utóbbi esetben tehát a reakció várható végterméke a NiNO₂. A számított reakcióenergiák mind a N₂O, mind pedig a NO₂ reakciói esetén nagyon szép egyezést mutatnak a kísérleti értékekkel (3.9 és 3.6 kcal/mol átlagos abszolút eltérések az egyes reakciókra).

A reakciómechanizmusok megértéséhez meg kell vizsgálnunk, hogyan viselkednek a reaktív rendszer elektronpályái, milyen átfedések vezetnek az új kötések megjelenéséhez és bizonyos kötések felszakadásához. Mind az N_2O , mind pedig az NO_2 reakciói a fématomról a nitrogén–oxid üres 3π pályájára történő elektronátadással indulnak. Az N_2O esetében ennek az alábbi következményei vannak: a) gyengül mind az N–N, mind pedig az N–O kölcsönhatás; b) az N_2O molekula meghajlik, mivel a negatívan töltött molekula hajlított szerkezetű; c) a fém–oxid 3π pályája kezd kialakulni. Az elektronátadás mértéke az átmeneti állapotban a Sc–Ni irányban nő, ez mind az M–O távolságból, mind pedig az NNO szög nagyságából látszik. A töltésátmenet nagyobb része származik a $4s$ pályáról, de a $3d$ közreműködés is számottevő. Mivel már ebben a fázisban sincs túl messze egymástól a két reaktáns, ez a töltésátmenet nem igazi ionizációt, csupán gerjesztést jelent a fématom szempontjából. Az NO_2 esetében a kezdeti töltésátadás szintén azzal a következménnyel jár, hogy a támadott N–O kötés meggyengül, és az M–O kötés elkezd kialakulni. A reakciók előrehaladtával újabb töltésátadás kezdődik: a nitrogén–oxid molekuláról kezd töltés áramlani a fématomra. Az N_2O esetében a HOMO (2π) pályáról kap elektront a fématom üres, szimmetriaszpontból megfelelő $3d$ pályája. Ebből az átfedésből származik a termék fém–oxid 8σ pályája. Az NO_2 reakcióiban a kezdeti elektronátadást egy ellentétes irányú folyamat követi: az NO_2 SOMO pályája kezd átfedni a megfelelő $3d$ fém atompályával, ami az N–O kötés további gyengülésével jár. A reakciók előrehaladtával a kölcsönös átfedések miatt a fématom gyorsan ionossá válik, az N–O kötések drasztikusan meggyengülnek, felszakadnak és ezzel párhuzamosan az M–O kötések véglegesen stabilizálódnak. Az N_2O esetében a termékek kölcsönhatása igen gyenge, míg az NO_2 esetében igen erős, a $2\pi^*-4\pi^*/1\delta$ átfedéseknek köszönhetően (részletesen lásd később).

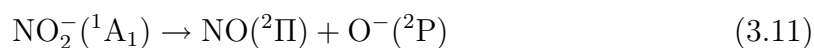
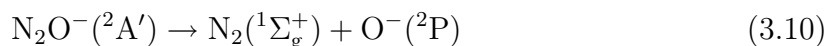
A fenti reakciómechanizmus automatikusan megmagyaráz néhány, korábban felvetett, a spinállapottal kapcsolatos problémát[58–60, 63–65, 67, 69]. Mind a két reakciót (3.1, 3.2) felbonthatjuk két fiktív lépésre:



ahol a 3.6. egyenlet a Sc–Cr esetében, míg a 3.7. egyenlet a Mn–Ni atomok esetében érvényes (a felső index a multiplicitást jelöli, a fém–oxidok részletes elektronszerkezeti adatait a [S3] tartalmazza; $n = 1, 2, \dots, 8$ a Sc-től a Ni-ig). A 3.4 és 3.5 egyenlet a két nitrogén–oxid molekula egy fontos különbségét jelzi: a NO_2 bomlása alapállapotú, reaktív $\text{O}(^3\text{P})$ atomot eredményez (adiabatikus bomlás során), míg az N_2O spinmegőrző bomlása során az inertebb, gerjesztett állapotú $\text{O}(^1\text{D})$ oxigén atom képződik diabatikus úton, jóval az adiabatikus, $\text{N}_2(^1\Sigma_g^+) + \text{O}(^3\text{P})$ PES fölött. A fém–oxidok oxigénjének aszimptotikus elektronállapota [S3], az oxid multiplicitása, a reakció során a teljes spin megmaradása és a nitrogén–oxidok bomlásából származó oxigénatom elektronállapota a legtöbb $3d$ átmenetifém–atom esetében nem egyeztetethető össze egy spinmegőrző N–O kötés felbomlással és M–O kötés képződéssel. Az a tény azonban, hogy a teljes reakciók nem spin–tiltottak:

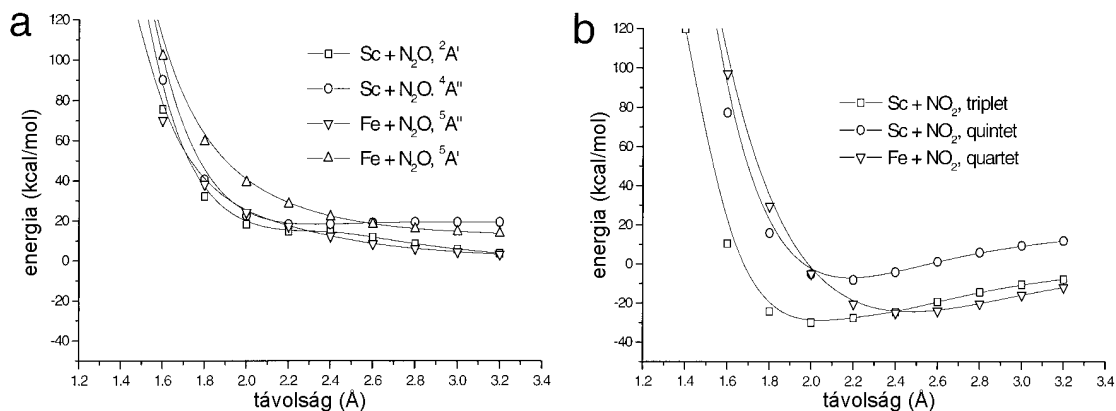


jelzi, hogy a reakciók lezajlódhatnak különböző multiplicitású felületek kereszteződése nélkül is. A számítások szerint a reakciók kezdeti szakaszában az elektronátmenet a legfontosabb mozzanat. Ezt figyelembe véve a reakciókat a következő spinmegőrző reakciólépésekre bonthatjuk:



Mivel mindegyik oxid ^2P anionos aszimptotikus állapottal jellemezhető, így valóban mindegyik folyamatban a negatív töltésű nitrogén–oxid bomlása és a fém–oxid képződése ugyanazon a spinállapotú felületen történhet meg. Így felületkereszteződésből adódó gáton a reakcióutaknak nem kell keresztülmenniük.

Az elektronátadás jelentőségét mutatja a 3.3. ábra is, amely néhány alap- és gerjesztett állapotú fématom és a kétféle nitrogén–oxid kölcsönhatását ábrázolja. Mindkét nitrogén–oxid molekula szerkezetét az alapállapotú geometriában rögzítettük és csupán a fématom és a N–O kötés középpontjának távolsága változott. Az így adó-



3.3. ábra. Alap- és gerjesztett állapotú Sc és Fe atomok és rögzített szerkezetű N₂O (a) és NO₂ (b) molekulák kölcsönhatási görbéje.

dó kölcsönhatás tehát egészen más természetű, mint az adiabatikus felületen lezajló: mivel a nitrogén-oxidok vertikális elektronaffinitásai jóval kisebbek az adiabatikusoknál, ráadásul az N₂O esetében ellenkező előjelű², így az elektronátadás ez utóbbi esetben teljesen eltűnik, míg az NO₂ esetében erősen csökkent mértékű. Ahogy a 3.3. ábra mutatja, az N₂O molekula töltésfelvétel nélkül nem tud sem az alap, sem a gerjesztett állapotú fématomokkal kedvező kölcsönhatásba lépni. Az elektronátadás tehát a reakció elengedhetetlen lépése. Az NO₂ esetében az eljárás nem enged meg ennyire közvetlen bepillantást a kölcsönhatás természetébe, de kétségtelenül az elektronátadás mértéke itt is erősen lecsökken, ugyanakkor elkerülhetetlen. Ennek oka, hogy az NO₂ molekula adiabatikus és vertikális elektronaffinitása³ is pozitív érték.

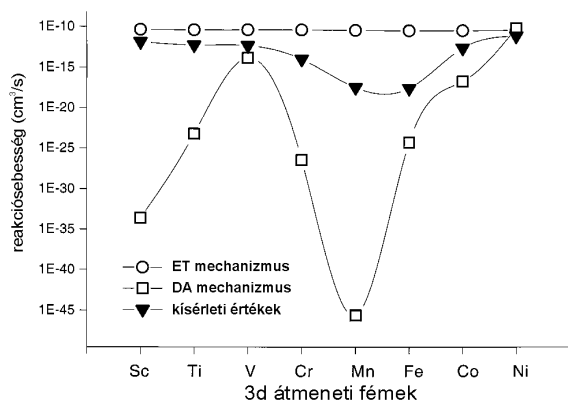
A számítások eredményei szemléltethetők a kísérletek alapján kifejlesztett kinetikai modellek perspektívájában is. A korábban bemutatott ET és DA modellek alapján a kinetikai együtthatók a következőképpen számolhatók a reaktánsok mérhető adataiból:

$$k_{\text{ET}} = R_{\text{ET}}^2 \pi \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \quad k_{\text{DA}} = R_{\text{DA}}^2 \pi \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.13)$$

²Az N₂O⁻ képződése során a molekula az NNO tengely mentén erősen meghajlik, amit a szerkezet-rögzítés a jelen esetben megakadályoz.

³A konvenció szerint pozitív elektronaffinitás kedvező negatív ion képződésre utal, míg a negatív érték instabil negatív iont jelent.

Ezek az egyenletek a kinetikus gázelmélet ütközési elméletéből vezethetők le. Az R_{ET} és R_{DA} a hatáskeresztmetszetek, a négyzetgyökös tényező az átlagos molekuláris sebesség az adott hőmérsékleten, míg az exponenciális tényező a Boltzmann faktor az aktiválási energia szintnél. Az R_{ET} a 3.3 egyenletből számolható, míg az R_{DA} -t megbecsülhetjük, ha a reaktánsokat merev gömböknek feltételezzük[99–101]. A DA modellben az E_a értéknek általában a fématom legalacsonyabb gerjesztési energiáját tekintik. Mindkét modell konzisztensen hibásan becsüli a reakciósebességeket. Ezt mutatja be a 3.4. ábra az N_2O molekula reakcióira.



3.4. ábra. Az $M+N_2O$ reakcióknak a kísérleti és az ET és DA modellből számított bimolekuláris sebességi állandói logaritmikus ábrázolása.

A 3.4. ábra legszembetűnőbb sajátossága, hogy a kísérleti értékek mindig a két modellből adódó érték közé esnek. Ez arra utal, hogy a reakciómechanizmus a két modell alapfeltevéseiből együttesen építhető fel. Megjegyzem, hogy mindkét modell erős közelítésekkel él, így még egy, a számított és mért sebességi együttható közötti esetleges egyezést is fenntartással kell kezelni⁴. Az NO_2 molekula reakciói közül csupán a Ti és Fe atomokra mértek sebességi állandókat, amik viszont az ET mechanizmusból származó értékekkel állnak összhangban.

A számításokból kapott mechanizmus lehetőséget teremt arra, hogy a kísérletileg mért sebességi állandók, illetőleg az aktiválási energiák sorrendjét más mérhető, a reagáló anyagokra jellemző fizikai mennyiségekkel korreláltassuk. Ezt csak az N_2O molekula reakcióira tudjuk megtenni, ahol elegendő kísérleti adat áll rendelkezésre. Ha az ET mechanizmus a meghatározó, akkor a fématomok ionizációs energiáinak van döntő szerepe; ha a DA mechanizmus lenne a sebességhatározó, akkor pedig a fématomok gerjesztési energiái játszanak a főszerepet. A rendelkezésre álló kísérleti adatokat[102] elemezve kiderül, hogy a fématomok legalacsonyabb, a 3d pályáról történő ionizációs energiái korrelálnak a sebességi együtthatókkal. A 3d elektronok szerepét alátámasztja a következő két észrevétel: a) a 3d pályák fontos szerepet ját-

⁴Az érveket részletesen lásd [S3].

szanak az átmeneti állapotban a $4s$ - $3d$ hibridpályákon keresztül; b) ahogy korábban megmutattuk a 3.1. táblázat kapcsán, az M–N–O szög mentén a PES széles belépési csatornával rendelkezik, és a fématom kis kimozdulása a minimális energiájú útból ezen koordináta mentén tovább növeli a $4s$ - $3d$ hibridpályában a d hozzájárulást. A következőkben az N_2O 300K-en mért sebességi állandóit, az Arrhenius egyenletből származtatott aktiválási energiákat és a legalacsonyabb $3d$ ionizációs energiákat mutatom be sorba állítva:

$$k_{Co} < k_{Mn} \approx k_{Fe} < k_{Ni} < k_{Ti} \approx k_V < k_{Sc} \quad (3.14)$$

$$E_{Co} > E_{Mn} > E_{Fe} > E_{Ti} > E_{Sc} > E_V > E_{Ni} \quad (3.15)$$

$$I_{Mn} > I_{Co} > I_{Fe} > I_{Ti} > I_{Ni} > I_V > I_{Sc} \quad (3.16)$$

A fenti összehasonlításból látszik, hogy az aktiválási energiák és sebességi együtthatók szépen követik az ionizációs energiák sorrendjét, eltekintve attól, hogy alkalmanként két fématom sorrendje felcserélődik.

Az előző megfontolások alapján az N_2O és NO_2 molekulák $3d$ átmenetifémekkel való reakciójában döntő szerephez jut a kezdeti töltésátadás, és a fématom részleges gerjesztődése. A reakció töltésátadással indul, amely több fontos kötés kialakításában és bontásában szerepet játszik, majd a reakció $3d$ illetve $4s$ - $3d$ hibridpályák és a nitrogén-oxid pályáinak erőteljes átfedésével folytatódik. Az M–O kötés képződése és az N–O kötés bomlása egyidejű. A mechanizmusra javasolt összefoglaló név: elektronátadással serkentett oxigén leszakítás (eredetiben: *electron transfer assisted oxygen abstraction*).

A számítások segítségével értelmezni tudjuk az NO_2 reakciói során képződő OM–NO nitrozilkomplexek egy szembeötlő és nem nyilvánvaló szerkezeti sajátosságát: mikor egyenes és mikor hajlított a molekula és ez a tény milyen elektronszerkezeti okokra vezethető vissza (3.3. táblázat). A legmeglepőbb viselkedés, hogy a d elektronok számának növekedése a nitrozilkomplex kiegyenesedését okozza, tehát a szerkezet kialakulását nem egyszerűen a fématom betöltött d és a nitrogénoxid betöltött pályái közötti taszítás irányítja. Valójában a linearitás/behajlás a nitrozil rész $2\pi^*$ pályái és a fém-oxid $4\pi^*$ pályája kölcsönhatásának az eredménye. Az NO-ban a két $2\pi^*$ pályán összesen 1 elektron tartózkodik. Az M–O molekulákban a Sc, Ti és

3.3. táblázat. A termék nitrozilkomplex szerkezeti sajátosságai. Kötéshosszak Å-ben, kötésszögek fokban. A hajlított nitrozilkomplexek konformációja *cisz*.

Atom	$d(\text{M-O})$ ($d_0(\text{M-O})$) ^a	$d(\text{N-O})$	$d(\text{M-N})$	$\alpha(\text{OMN})$	$\alpha(\text{MNO})$
Sc	1.689 (1.669)	1.203	2.066	124.4	167.1
Ti	1.629 (1.621)	1.190	1.968	116.7	165.1
V	1.600 (1.589)	1.184	1.820	111.0	166.2
Cr	1.616 (1.622)	1.174	1.921	180.0	180.0
Mn	1.638 (1.642)	1.164	1.849	180.0	180.0
Fe	1.644 (1.619)	1.172	1.758	140.3	160.0
Co	1.627 (1.632)	1.170	1.759	180.0	180.0
Ni	1.611 (1.635)	1.163	1.728	180.0	180.0

^aZárójelben a fém-oxid M-O kötéshossza. Egy gázfázisú NO molekulában a kötéshossz 1.147 Å.

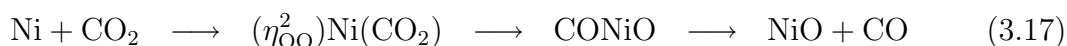
V esetén a $4\pi^*$ pálya üres, míg a többi fém-oxidban ezek a pályák 1 vagy 2 elektront tartalmaznak. Az átfedés a $2\pi^*$ és $4\pi^*$ pályák között lineáris szerkezetben maximális, a behajlott molekulában jócskán lecsökken. Az elektronátadás az NO molekulából a $4\pi^*$ pályára előnytelen, ha az üres, mivel ez gyengíti a fém-oxigén kölcsönhatást (mivel lazítópályára érkezik elektron). Ezért a Sc, Ti és V esetében a komplexek inkább meghajlanak. Még ebben a hajlott szerkezetben is van $2\pi^*-4\pi^*$ átfedés, ami miatt az M-O kötés kissé megnyúlik. Ezzel ellentétes a helyzet, amikor a $4\pi^*$ pályák kezdenek betöltődni: ekkor a fém-oxid igyekszik elektront pumpálni a nitrozil részbe, ami stabilizálja az M-O kötést. Ennek a folyamatnak viszont a lineáris elrendeződés a kedvező. Így az M-O távolság csökken a komplexképződés hatására. A Fe esete kivétel, itt a pályák átfedéséből mind a $2\pi^* \rightarrow 4\pi^*$, mind pedig a $4\pi^* \rightarrow 2\pi^*$ irányban történik töltésátadás, és a meghajlás ennek a mértékét csökkenti, de még így is igen jelentős mind az M-O, mind pedig az N-O kötés gyengülése.

3.1.2. Ni + CO₂ reakciója

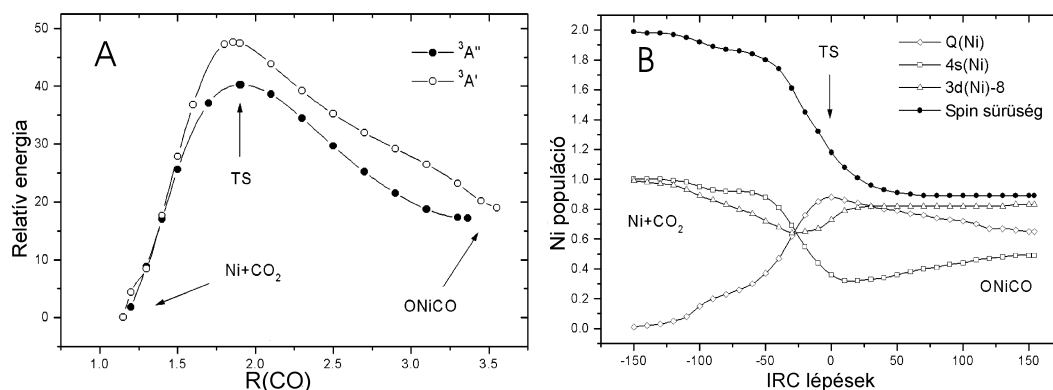
Ez a fejezet a [S4] munkát tárgyalja. Az alkalmazott szerkezeti és elméleti modell: gázfázisú fürtszámítások; több elméleti szint: B3LYP/6-311+G(2d), B3LYP/6-311+G(3df) és CCSD(T)/6-311+G(3df)//B3LYP/6-311+G(3df), és az átmenetifémekre pedig a Schäfer-féle (14,9,5)/[8,5,3] bázis kiegészítve 2 polarizációs és 1 diffúz

függvénnyel a 6-311+G(2d) bázis esetén, illetve elhagyva a g polarizációs függvényeket a 6-311+G(3df) bázis esetén. Az energiaértékek diszkutálása mindig a legmagasabb szint eredményei alapján történik.

A CO₂ katalitikus aktiválása egy rendkívül nagy szintetikus kémiai és gazdasági potenciállal rendelkező kihívás mind a kísérlet, mind pedig az elmélet számára[103–111]. A leggyakoribb elgondolás szerint egy fématom köti meg a CO₂-t. Nagyszámú kísérleti és elméleti munka vizsgálta a CO₂ molekula kölcsönhatását különböző fématomokkal[64, 69, 77–82, 112–137], elsősorban is a reakciók kinetikáját és energetikáját. A Ni különösen ígéretes a CO₂ megkötés tekintetében, ezért nagy számban vizsgálták a reakcióit[113, 117, 130–133]. Mátrixizolációs vizsgálatok kimutatták, hogy termikus (kisenergiás) folyamatból származó Ni atomok a CO₂ molekulával Ni(CO₂) komplexet képeznek, η_{CO}^2 koordinációban[113]. Lézerhasításos (nagy energiás) folyamatokban keletkező Ni atom azonban NiO–karbonil komplexet képez, az egyik CO kötés hasítása során[117]. Ugyanez az ONiCO komplex keletkezik NiO és CO egyesülésekor, mátrix környezetben[117]. A Ni–lel ellentétben alacsonyabb rendszámú $3d$ átmenetifémek spontán is fel tudják hasítani a CO₂ molekula CO kötését[127–129, 134–137], nem szükséges a lézeres hasításból származó nagy energia. Egyetlen elméleti munka foglalkozott a reakció mechanizmusának felderítésével: Mebel és munkatársai[133] azt találták, hogy a reakció a



mechanizmus szerint zajlik le. A mechanizmus egyik súlyos hiányossága, hogy nem vizsgálja a C–O kötés közvetlen hasítását, bár kísérletek[117] erre egyértelműen utaltak. Munkánkban mi felderítettük a Ni atom C–O kötésbe való közvetlen beépülésének a mechanizmusát és összevetettük a kapott reakcióutakat egyéb lehetséges mechanizmusokkal. Mivel a Ni atom alapállapothoz közeli energiaszintjei igen közel esnek egymáshoz, különböző alapállapothoz jutunk, ha a spinpályák szerint is megkülönböztetjük az energiaszinteket ($^3\text{F}_4$, $4s^23d^8$), vagy ha a spinpálya átlagolás után tekintjük az energiaszinteket ($^3\text{D}_3$, $4s^13d^9$). A Ni esetében a DFT erősen túlbecsüli a több d elektront tartalmazó konfigurációkat[138–141], így a számításaink során a DFT optimalizált szerkezetek energiáit CCSD(T) módszerrel is kiszámítottuk és ezeket az értékeket használjuk a mechanizmusok értékelésénél.



3.5. ábra. a) A $^3A''$ és $^3A'$ szimmetriájú fémbeékelődési reakcióutak. A relatív energiák kcal/mol-ban vannak megadva. TS jelöli azt a CO távolságot, amiből az átmenetiállapot keresést indítottuk. b) A Ni atom populációs görbéi a reakciókoordináta mentén.

A beékelődési mechanizmus számításához a potenciálisenergia felületet a C–O kötés felhasadása mentén vizsgáltuk, megszorított optimalizálással. A kapott görbék segítségével azonosítottuk az átmeneti állapotokat. A 3.5a. ábrán a két lehetséges beékelődési mechanizmus energiaprofilja látható. A *b* ábrán láthatók a kedvezőbb útvonal során végbemenő töltésátrendeződések. A reakcióhő mindkét potenciálfelület esetén (CCSD(T)/6-311+G(3df)//B3LYP/6-311+G(3df) módon számolva) kitűnő egyezést ad a kísérleti értékekkel (37.4 vs. 36.6 kcal/mol a $^3A''$ felületre és 51.7 vs 49.0 kcal/mol a $^3A'$ felületre). A folyamatok tehát erősen endotermek. A reakció minden fázisában a $^3A''$ felület az energetikailag kedvezőbb. Az átmeneti állapot mindkét felületen ugyanannál a C–O távolságnál van, de míg a $^3A''$ folyamatban ez 34.6 kcal/mol magas gátat jelent, addig a $^3A'$ szimmetriájú folyamat esetén ez az érték 45.0 kcal/mol. (A 3.5a. ábrán a legmagasabb energiájú pontokból (TS) indítottuk az átmenetiállapot keresést.)

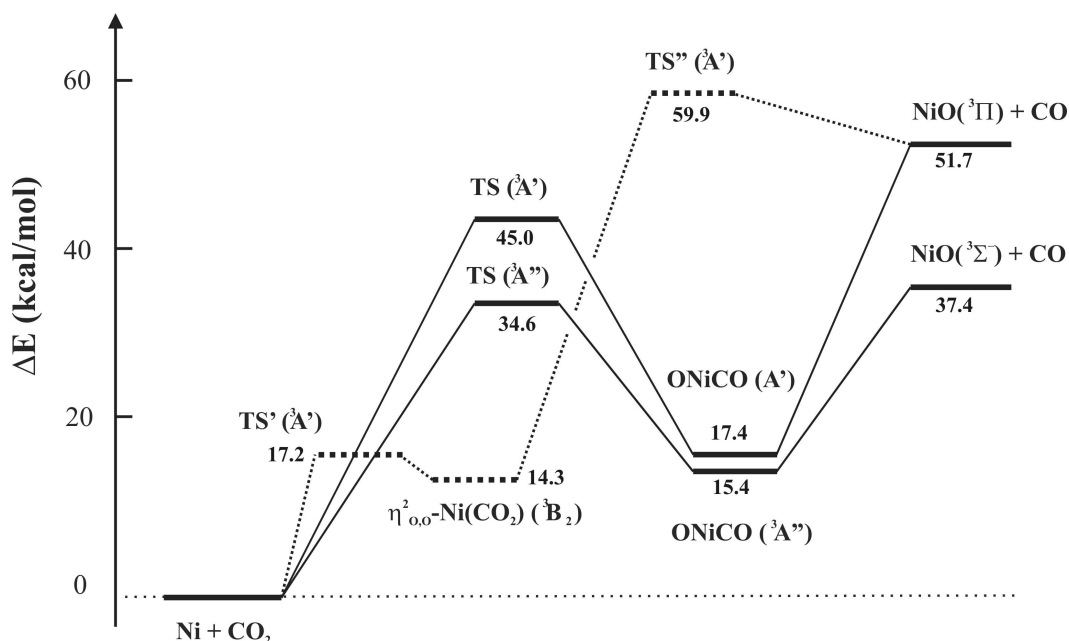
További értékes információkat nyerünk a mechanizmusról, ha az elektronszerkezeti átrendeződéseket vesszük szemügyre. Endoterm reakcióról lévén szó, összhangban a Hammond elvvel[142], az átmeneti állapothoz jelentős szerkezeti és elektronszerkezeti változásokon keresztül vezet a reakcióút. A 3.5b. ábra a Ni atom hibridizációs folyamatait mutatja a vegyértékpályák betöltöttségén és az elektronsűrűségeken keresztül. A reakció töltésátvitellel indul a Ni → CO₂ irányba: mind a 4s, mind pedig a 3d pályákról töltés és nettó spin is áramlik az atomok síkjában fekvő CO₂ π^*

pályájára. Ennek következtében a C–O kötés gyengülni kezd, és megnyúlik, a CO₂ molekula pedig behajlik. Az átmeneti állapot elérésekor már jelentős töltés áramlott a CO₂ molekulára a párosítatlan Ni pályákról, amint azt a spinsűrűség drasztikus csökkenése mutatja. Az átmeneti állapotban a Ni atom töltése is maximális, majd a reakció további előrehaladtával egy némileg alacsonyabb értéken stabilizálódik. Ez jelzi, hogy a CO₂ molekula felől szintén történik töltés (vissza)áramlás, bár ez számottevővé csak az átmeneti állapot után válik, amint ezt a 4s és a 3d populációk tükrözik. A Ni teljes elektronszerkezet változása a $4s^1d^9 \rightarrow 4s^{0.39}3d^{8.77}$ folyamattal írható le. A teljes reakcióra jellemző, hogy az oxigénkiszakítás a CO₂ molekulából szimultán zajlik az elektronátadással, tehát a mechanizmus rokon az átmenetifémek NO_x molekulákkal való reakciójánál leírt mechanizmussal[S3].

Meglepő tény, hogy a korábban javasolt köztiterméket, az $(\eta_{OO}^2)\text{Ni}(\text{CO}_2)$ komplexet nem sikerült a reakció során megtalálni. Számításaink azt mutatták, hogy a korábbi munkában[133] alkalmazott funkcionál (BP86)[26], aminek alkalmazása ehhez a komplexhez vezetett, alkalmatlan erre a reakcióra: túlbecsüli a fém–ligandum kölcsönhatás erősségét. Az ezzel a funkcionállal exotermnek számított komplexképződés a CCSD(T)/6-311+G(3df)//B3LYP/6-311+G(3df) modellben egyértelműen endoterm.

A korábban talált mechanizmust átszámoltuk és összevetettük az általunk talált reakcióúttal. A 3.6. ábrán hasonlítjuk össze az összes folyamatot. Ahogy az ábrából is kitűnik, a korábban javasolt $(\eta_{OO}^2)\text{Ni}(\text{CO}_2)$ köztitermék komplex instabil és rendkívül könnyen vissza tud alakulni a reagensekké. Bár megszorított optimalizációval el lehetett ebből a komplexből jutni a potenciális energiafelületen a termékekig, az IRC számítások szerint a megtalált átmeneti állapot nem a komplex és a NiO (³II) + CO PES területét köti össze hanem a kiindulási Ni ($4s^1d^9$) + CO₂ reagensek régióját a NiO (³II) + CO termékekkel. Más, kémiaailag értelmes reakcióutat nem sikerült azonosítani.

Számításaink segítenek a korábbi mátrixizolációs kísérleteket[113, 117] értelmezni. A lézerhasításos kísérletekben azonosított ONiCO beékelődési komplexet számításaink az egyetlen valószínű köztiterméeknek jelzik, hiszen ez mind a ³A'', mind pedig a ³A' felületen egy jóldefiniált minimum. Létrejöttük termodinamikailag is valószínűsíthető, ha figyelembe vesszük a lézeres hasításnál felgyülemelő nagy energiákat. Nem csupán a két lehetséges ONiCO köztitermék relatív stabilitása hasonló,



3.6. ábra. A Ni + CO₂ reakció energiadiagramja. Az energiaszinteket ZPVE korrigált CCSD(T)/6-311+G(3df)//B3LYP/6-311+G(3df) módszerrel határoztuk meg.

de a számított rezgési spektrumuk is[S4]. Például a CO nyújtási frekvencia a két állapotban csupán néhány cm^{-1} (2170 és 2165 cm^{-1}), és ez jelzi, hogy az IR spektrum alapján nehéz a két állapotot megkülönböztetni. Az egyetlen rezgés, ami jelentősen eltér egymástól, az a NiO nyújtási frekvencia: 743 cm^{-1} az $^3A''$ és 611 cm^{-1} az $^3A'$ állapotra. Mivel azonban a számított IR intenzitások rendkívül kicsik erre a rezgésre, ezért ezek a frekvenciák IR-ben nem mérhetőek. Mindazonáltal fény hatására a mért frekvenciák eltűntek, a köztitermék elbomlott és a NiO ($^3\Sigma^+$) + CO termékek jelentek meg[117]. Lehűtésnél az észlelt sávok újra megjelennek, ami az ONiCO köztitermék komplex rekombinációval történő képződését bizonyítja. A képződő köztitermék a $^3A''$ állapotú beékelődési komplex, mivel a NiO ($^3\Sigma^+$) + CO egyesülése reakciógát nélkül lezajló folyamat (3.6. ábra).

A Ni + CO₂ folyamat több vonatkozásban is különbözik más 3d átmenetifém atomok és CO₂ reakciójától: a) nem találtunk η^2_{CO} komplex képződést, amely Sc[137], Ti[135] és V[134] esetén megtörténik; a reakció endoterm, míg a Sc[137], Ti[129, 135] és V[134] esetén exoterm.

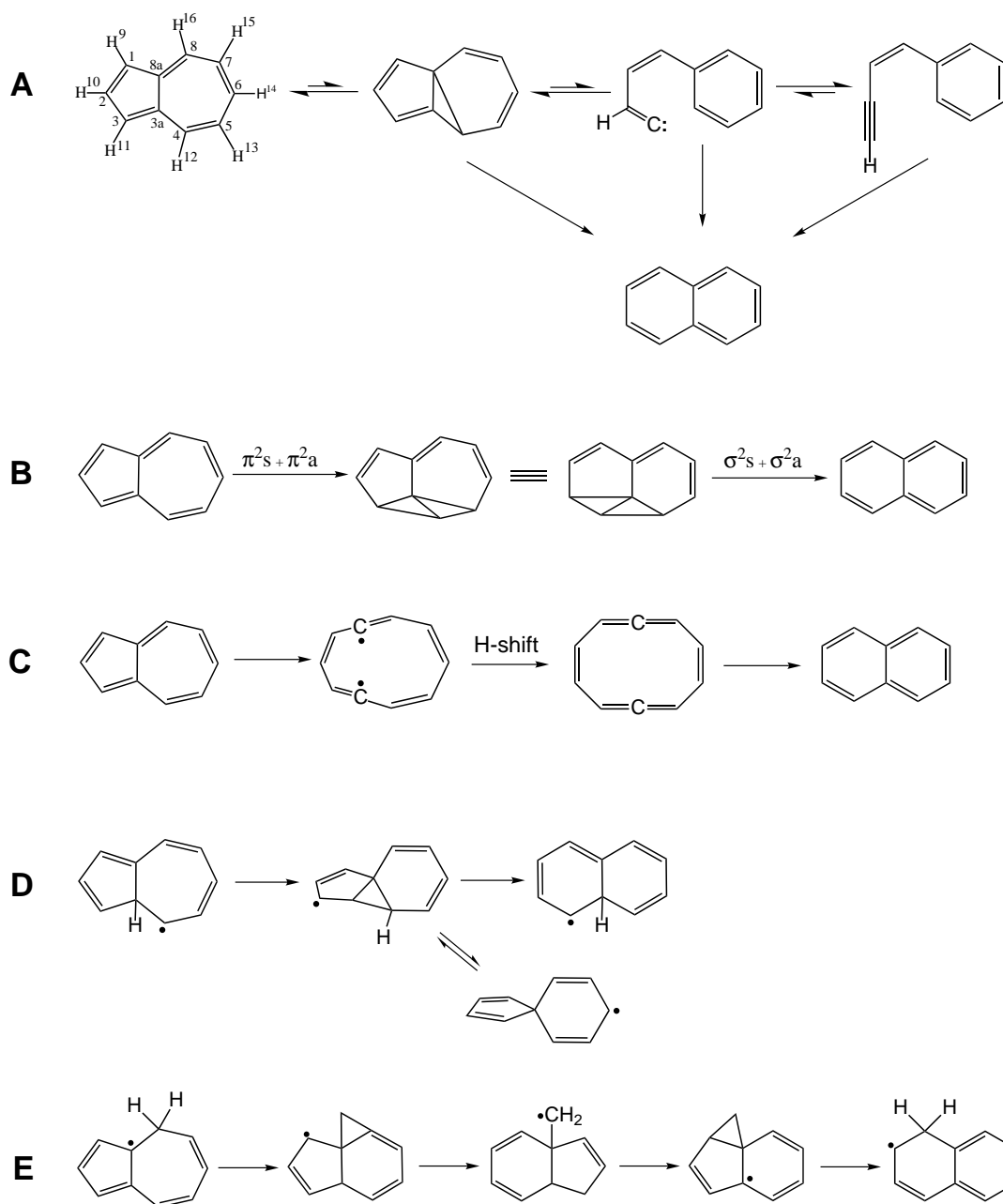
3.1.3. Azulén termikus átrendeződése naftalinná

Ez a fejezet a [S5] munkát tárgyalja. Az alkalmazott szerkezeti és elméleti modellek: i) dinamikai szimulációk: nagy periodikus dobozban fürtszámítások, BLYP funkcionál, pszudopotenciál és síkhullám bázis; ii) statikus szimulációk: fürtszámítások, BLYP és B3LYP funkcionál, 6-311++G** bázis.

Az azulén-naftalin átrendeződés a legegyszerűbb, de ugyanakkor távolról sem evidens példája a Hückel értelemben nem aromás-aromás átrendeződésekre. A reakciót igen alaposan vizsgálták. Unimolekuláris és gyökös mechanizmust is leírtak ^{13}C -jelzéses kísérletekből[143–155]. A legvalószínűbbnek tartott mechanizmusokat a 3.7. ábra foglalja össze. A ^{13}C -jelzéses kísérletek a norkaradién–vinilidén mechanizmust valószínűsítik[150, 156], ugyanakkor kismértékben a Scott és a sétáló metilencsoport mechanizmusok is szerepet játszhatnak. A kinetikai mérésekre elsőrendű kinetikai egyenleteket alkalmazva a különböző kísérletek eltérő aktiválási energiákat adnak: 49 kcal/mol[143], illetve 63 kcal/mol[153, 154]. Mindazonáltal a kísérleti, látszólagos elsőrendű kinetikát a gyökös mechanizmussal összhangba lehet hozni[157], ami arra utal, hogy a reakció nem szükségszerűen unimolekuláris. A lehetséges gyökös mechanizmust támasztja alá az a megfigyelés is, hogy az azulén-naftalin átalakulást különféle gyökökkel is inicializálni lehetett[145, 147, 155].

Csupán néhány elméleti munka született a reakció mechanizmusának feltárására[155, 159–162]. MNDO és MINDO/3 számítások[159–161] monomolekuláris mechanizmust jósoltak, ahol az első lépés a norkaradién mechanizmus szerint zajlik, de a további jósolt lépések vagy karbén, vagy pedig gyökös köztiterméken keresztül visznek el a naftalinig. AM1 és PM3 módszerekkel[155] vizsgálták azokat az átalakulásokat, amelyeket hidrogénatom iniciál. A legfrissebb tanulmány[162] DFT módszerrel vizsgálja mind az intramolekuláris, mind pedig a gyökös mechanizmust, és a végkövetkeztetése szerint a gyökös mechanizmus a legvalószínűbb.

Célunk a munkánkkal az volt, hogy az azulén-naftalin átrendeződést úgy vizsgáljuk meg, hogy a hőmérsékleti hatást is figyelembe vegyük. A metadinamikai módszerrel, és alkalmasan megválasztott reakciókoordinátákkal mind az öt, a 3.7. ábrán bemutatott mechanizmust leírtuk és összehasonlítottuk. A szimulációkban a reakciómechanizmusok számos, eddig le nem írt sajátosságát sikerült megfigyelnünk, pl. különféle egzotikus köztitermékeket, vagy adott mechanizmuson belül is eltérő reak-

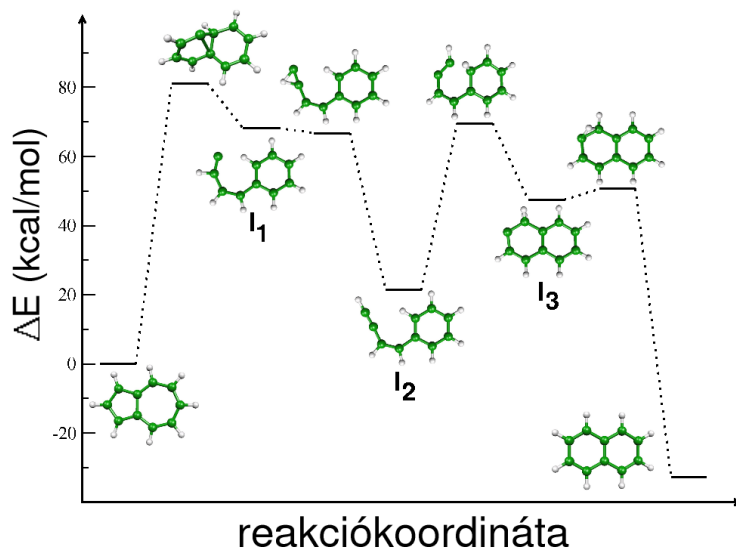


3.7. ábra. Azulén–naftalin monomolekulás és gyökös reakciómechanizmusok. A) a norkaradién–vinilidén; B) a periciklusos biciklobután; C) a Scott; D) a spirán és E) a sétáló metilénsoport mechanizmus.

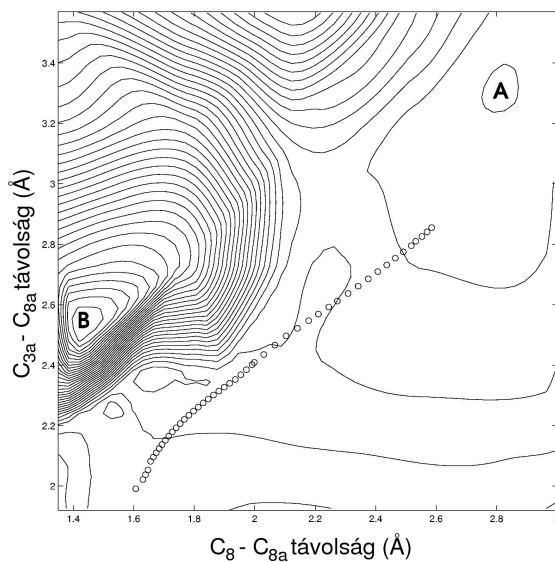
cióutakat. A reakciókat a kapott aktiválási szabadenergia gát segítségével állítottuk sorrendbe, és a legalacsonyabb aktiválási energiájú intramolekuláris mechanizmusra meghatároztuk a reakciómechanizmust a potenciálisenergia felületen is. A reakciókoordináták a szimulációkban koordinációs számok (S_{AB}) voltak, azaz olyan sima, folytonos függvényei a kialakuló kötésben résztvevő atomok (A és B) koordinátáinak, amelyek kötés esetén 1 értéket, egyébként 0 értéket vesznek fel[163].

A norkaradién mechanizmus szimulálásakor két reakciókoordinátát használtunk: az $S_{C_{3a}C_8}$ és az $S_{H_{16}C_{8a}}$ koordinációs számokat, amelyek az új C–C és C–H kötések kialakulásakor vesznek fel 1 értéket. A szimulációkból a szimulációs paraméterek változtatásával két reakcióutat kaptunk. Amikor a szabadenergiafelületet kisé durvább felbontásban tapogattuk le, akkor a kísérletek alapján felállított norkaradién–vinilidén utat tudtuk rekonstruálni. A molekuladinamikai trajektória, a reakciókoordináták jelentős megváltozásai és a szabadenergiafelület stacionárius pontjai alapján a reakcióúton azonosítottuk a köztitermékeket, és átmeneti állapotokat, amelyek szerkezetét statikus kvantumkémiai számításokkal optimalizáltuk. A B3LYP/6–311++G** módszerrel kapott energiaprofilt ábrázolja a 3.8. ábra. A felbontást finomítva az első átmeneti állapotig a reakcióút ugyanaz volt, majd a molekula közvetlenül a naftalin konfigurációba ment át. Hogy megértsük ennek okát, az átmeneti állapotban részletesen feltérképeztük a C_8 – C_{8a} és a C_{3a} – C_{8a} távolságok által kifeszített altérben a PES-t, és a 3.9. ábrán ábrázoltuk. A PES rendkívül lapos az átmeneti állapot környékén, és az IRC a naftalin minimum mellett elhaladva a vinilidén konfigurációba érkezik. Hőmérsékleti hatások azonban a reakciót könnyen eltéríthetik a minimális energiájú úttól és így a reakció közvetlenül naftalint is eredményezhet[164].

A metadinamikai szimulációból értékes információkat nyerünk a reakciómechanizmusról. A norkaradién–vinilidén út során az első 2 ps alatt feltöltődött a (0;0) szabadenergia minimum a választott kétdimenziós szabadenergiatérben. A norkaradién szerkezetű átmeneti állapoton keresztül a rendszer a 3.8. ábrán I_1 -ként jelölt vinilidén köztitermékhez jut. Az aktiválást nem igénylő hidrogénvándorlás után jutunk az I_2 fenil–butenin köztitermékhez. Ez a szerkezet a C_{3a} – C_3 kötés körüli majdnem szabad rotációs lehetőség miatt viszonylag sok időt tölt a szabadenergiaminimumban, majd mintegy 6.5 ps szimulációs idő után a butenin lánc az *orto* helyzetű C–H kötést felhasítva képezi az I_3 köztiterméket. Mintegy 8 ps eltelte után egy hidrogénátugrással a naftalinmolekula képződése befejeződik. A reakció akti-



3.8. ábra. A norkaradién–vinilidén mechanizmus reakcióenergia diagramja. A számítások B3LYP/6-311++G** összelektron módszerrel, a ZPVE korrekciót figyelembe véve készültek. Az energiaértékeket az azulén energiájához viszonyítottuk.



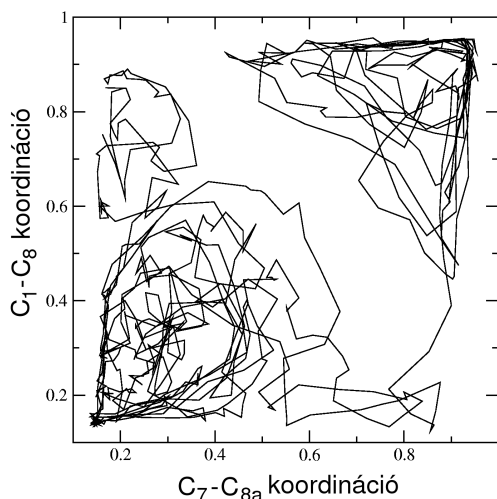
3.9. ábra. Az azulén–naftalin átrendeződés potenciális energia felülete az átmeneti állapot közelében, mint a C_8 – C_{8a} és a C_{3a} – C_{8a} távolságok függvénye. Az **A** jelzi a vinilidén, míg a **B** jelzi a naftalin konfigurációt. A kis körök az IRC útvonalat jelölik. A szintvonalas ábrázolás felbontása 4.1 kcal/mol.

válási szabadenergiája 81.5 kcal/mol (a $\lim_{t \rightarrow \infty} V(t, \mathbf{s})$ -ből meghatározva), míg az összelektron módszerrel meghatározott aktiválási entalpia 81.2 kcal/mol.

A közvetlen, egy lépéses út során 2.7 ps szimulációs idő eltelte után megkezdődik a reakció és kb. 3 ps-nál az új C–C kötés kialakul, majd a hidrogénátadás lezajlása után a rendszer a naftalin (1;1) minimumba érkezik a FES-en. A szimulációból kapott aktiválási szabadenergia megegyezik a norkaradién–vinilidén útra kapott értékkel: 81.5 kcal/mol.

A biciklobután mechanizmus szimulálásához koordinataként a $S_{C_1C_8}$ és az $S_{C_{8a}C_7}$ koordinációs számokat választottuk. A szimuláció során először a $C_{8a}C_7$ kötés alakul ki, majd az így létrejött norkaradién szerkezetet a C_8C_1 kötés stabilizálja. A biciklobután konfiguráción keresztül a rendszer egy nortyadién szerkezetű instabil, de lokális minimumba érkezik, ami néhány rezgés alatt naftalinná rendeződik át a ciklopropéngyűrű felnyílásával. Az átmeneti biciklobután szerkezetben a C_1 – C_8 és C_8 – C_7 kötések nagyon hosszúak (mintegy 1.9 Å), tehát a reakciót inkább a CH csoport vándorlásával lehet jellemezni.

Az eredetileg felírt biciklobután mechanizmusról feltételezték, hogy koncertáló, egy elemi lépésben zajlik le. A szimulációból kapott trajektória ezt nem igazolja. A 3.10. ábrán a két reakciókoordináta változását követhetjük nyomon a trajektória



3.10. ábra. A biciklobután mechanizmus: a szimuláció útvonala a reakciókoordináták terében. Csúpan a metadinamikai lépéseknek megfelelő pontokat tüntettük fel.

mentén. Kétségtelenül először a $S_{C_{8a}C_7}$ koordináta válik közel eggyé, majd csak ezután kezdődik meg a $S_{C_1C_8}$ második koordináta érdemi változása, és a neki megfelelő kötés kialakulása. A biciklobután szerkezet csupán átmeneti szerkezetként azonosítható a reakcióúton. Az aktiválási szabadenergia 98.6 kcal/mol, ami jóval magasabb, mint a norkaradién mechanizmus esetén nyert érték.

A Scott mechanizmus vizsgálatához koordinataként a $S_{C_{3a}C_{8a}}$ és a $S_{H_{16}C_{8a}}$ koordinációs számokat választottuk. Az eredeti Scott mechanizmusban[149] először a gyűrűhíd kötés szakad fel homolitikusan (gyökösen), majd a képződő kettős gyök egy hidrogénvándorlással átalakul ciklodeka-1,2,4,6,7,9-hexaénné. Ezután a molekula koncertáló intramolekuláris reakcióban átalakul naftalinná. A szimuláció nem igazolta ezt a mechanizmust. Ehelyett a reakció első lépése a hidrogénvándorlás a hídő szénatomra. Ezután következik be a gyűrűfelnyílás és a diallén szerkezet kialakulása, heterolitikus úton. Több oda-vissza alakulás figyelhető meg a szimuláció folyamán, mielőtt a naftalinhoz vezető gyűrűzáródás megtörténik. Formálisan a (\pm) -diallén molekula termikus gyűrűzáródása csak szimmetria-tiltott konrotációval történhetne meg[165]. Mivel azonban a hőmérséklet egyik legfontosabb hatása, hogy a molekula könnyedén felvesz aszimmetrikus konformációkat, ez megmagyarázza a naftalinná alakulás lépésében a csupán ~ 15 kcal/mol energiagátat. Ugyanakkor a reakció sebességmeghatározó lépése az első lépés, amire az időfüggő potenciálisenergia tagból kapott szabadenergia gát 84.5 kcal/mol.

A gyökös spirán mechanizmus vizsgálatakor a kiindulási konfiguráció a 8a-H-azulén molekula volt. Korábbi számítások[162] szerint a H gyök addíciója 6 különböző H-azulén gyököt eredményez, amelyeket 32–47 kcal/mol aktiválási energia választ el egymástól. A szimulációhoz választott koordináták a $S_{C_{3a}C_{8a}}$ és a $S_{C_{3a}C_8}$ koordinációs számok voltak. A reakció egy lépésben, egy norkaradién átmeneti állapoton keresztül jut el a H-naftalin konfigurációba. Természetesen itt nincs szükség a hidrogénvándorlásra. A számított aktiválási szabadenergia 23.7 kcal/mol-nak adódott. Érdekes, hogy a korábban feltételezett spirán köztiterméknek (3.7. ábra) nincs szerepe a reakcióban: se nem köztitermék, se nem átmeneti állapot.

A gyökös metilénsoport vándorlás modellezéséhez a kiindulási szerkezet a 8-H-azulén molekula volt. A szimuláció során használt koordináták a $S_{C_{8a}C_7}$ és a $S_{C_1C_8}$ koordinációs számok voltak. A metadinamikai szimuláció a következő lépésekhez vezetett: először a rendszer feltérképezte a norkaradién szerkezethez vezető utat, majd

a vándorló CH_2 csoport egy ciklobután gyűrűt hozott létre az öttagú gyűrűvel. Ezután a metilencsoport továbblépett és a ciklobután gyűrű felbomlása mellett egy kondenzált ciklopropán gyűrűt képezett az öttagú gyűrűvel. Ennek gyors felnyílása az 1-H-naftalin képződéséhez vezetett. Két elemi lépésen keresztül vezetett a reakcióút: az első lépésben a norkaradién szerkezetéhez jutottunk és a reakciógátra 22.6 kcal/mol értéket kaptunk; míg a második lépés a ciklobután gyűrű képződés 39.2 kcal/mol aktiválási szabadenergiát igényel.

3.4. táblázat. A különböző reakcióutakra számított aktiválási energiák (kcal/mol)

Mechanizmus	$\Delta F^\#$
norkaradién	81.5
ciklobutadién	98.6
Scott	84.5
spirán	23.7
sétáló CH_2	39.2

A 3.4. táblázatban összefoglaltuk az egyes mechanizmusok sebességmeghatározó lépéseinek aktiválási szabadenergiáját. A számított aktiválási energiák alapján a legvalószínűbb intramolekuláris reakciómechanizmus a norkaradién mechanizmus, míg a gyökös inicializálásra induló utak közül a spirán mechanizmus. A kísérleti értékek 48–63 kcal/mol közé esnek, tehát a gyökös mechanizmus reakciógátja alá-, míg az intramolekuláris reakció aktiválási energiája fölülbecsli

ezt a tartományt. Ha azt feltételezzük, hogy a reakció kezdetén létrejövő gyök képződése nem befolyásolja a mechanizmust, de azért lezajlik a kísérleti körülmények között, akkor a gyökös mechanizmusnak kell dominálnia a reakció során. Ekkor viszont nem is az azulén-naftalin atalakulás a sebességmeghatározó, hanem az alkalmas kiindulási H-azulén szerkezett létrejötte[162].

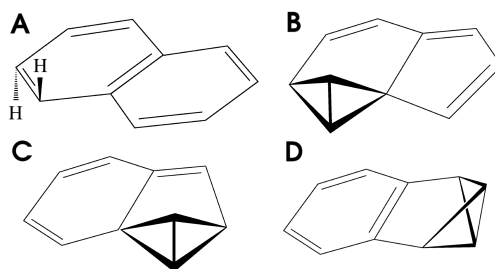
Az azulén-naftalin reakció apropóján a metadinamikai módszer néhány egyéb sajátosságát is teszteltük. Három érdekes aspektust mutatok most be: a) a versengő koordinátákkal való szimulációt; b) a naftalin-azulén szimulációt; és c) váratlan reakciókhoz vezető szimulációkat.

a) A metadinamikai szimuláció során, amennyiben a szimulációs paramétereket megfelelően választjuk meg, akkor a szimuláció során mindig a legalacsonyabb reakciógáton fog a rendszer először keresztülmenni. Így, ha az összes olyan reakciókoordinátát alkalmazzuk, amelyeknek a lehetséges mechanizmusokban szerepe lehet, akkor a szimulációból megtudhatjuk, hogy melyik, vagy melyek lineáris kombinációjának irányában van a legalacsonyabb aktiválási energia, sőt, többlépéses reakciónál még az elemi reakciók sorrendje is megkapható így. Ennek szellemében egy olyan szimu-

lációt is végeztünk, ahol öt reakciókoordinátát használtunk, melyek az összes külön vizsgált intramolekuláris mechanizmust magukba foglalják. Ezek avoltak a $C_{8a}-(C_1, C_{3a}, C_8)$; $C_{3a}-C_8$; C_3-C_4 ; $C_{3a}-C_7$ és $C_{8a}-H_{16}$ koordinációs számok. Az első leírja a Scott mechanizmusban megfigyelt híd C–C kötés felbomlását, a norkaradién mechanizmusban a vinilidén lánc kialakulását, valamint a kötés felhasadást a biciklobután mechanizmusban. A második koordináta a hatos gyűrű képződéséhez vezető C–C kötés kialakulást írja le. A harmadik és negyedik koordináta a biciklobután mechanizmust irányítja, míg az utolsó koordináta a norkaradién és a Scott mechanizmus hidrogénvándorlását írja le. A szimulációból egyértelműen és a kapott eredményeknek megfelelően a norkaradién mechanizmust kaptuk meg. Az ilyen sokdimenziós szimulációk előnye, hogy viszonylag kevésbé befolyásoljuk a szimuláció kimenetelét a koordináták megválasztásával, hátrány viszont, hogy a szimulációs idő nagyságrendekkel megnőhet, hiszen a szabadenergia tér dimenziója nő meg minden új koordináta bevezetésével.

b) A metadinamikai módszerrel természetesen nem csak egy adott $A \rightarrow B$ utat, hanem a $B \rightarrow A$ utat is szimulálhatjuk. Ilyen típusú szimulációk akkor lehetnek hasznosak, ha fel kívánjuk térképezni, hogy milyen, az ismerttől eltérő kiindulási anyagokból lehet egy adott terméket előállítani: új, esetleg gazdaságosabb reakcióutat lehet így felfedezni. A naftalin–azulén átalakulás ebből a szempontból nem nyújtott semmi új információt, az átrendeződés egy hidrogénvándorlással indult a hídfő szénatomra, majd a gyűrűátszerveződés ment végbe. A kapott energiaprofil és az atomi mozgások tehát teljes mértékben összhangban voltak a közvetlen, egylépéses norkaradién mechanizmussal.

c) A szimulációk gyakran eredményeztek olyan köztitermékeket, amelyek ugyan lokális minimumok voltak a PES-en is, de mellékreakciók termékeinek bizonyultak. Ilyen reakciókat legtöbbször akkor láttunk, ha az alkalmazott metadinamikai paraméterekkel a szabadenergia felületet viszonylag durván, nagy vonalakban tudtuk csak letapogatni, mert ekkor nem csak a legalacsonyabb energiájú utat kaphattuk meg elsőként. Különösen a biciklobután mechanizmus reakciókoordinátáinak terében „fedeztünk fel” ilyen köztitermékeket, amelyek közül néhány érdekesebbet a 3.11. ábra mutat be. Az első egy olyan molekula, amely ugyan naftalin topológiával rendelkezik, de az egyik kettős kötés *transz* szerkezetű. A másik három szerkezet pedig benzvalén típusú[166, 167], ezek egymásba könnyen át tudnak rendeződni. Ezeknek az átren-



3.11. ábra. Egzotikus melléktermékek az azulén–naftalin metadinamikai szimulációkból.

deződéseknek a jelentősége, hogy kiszámíthatóan változtatja az atomok sorrendjét a molekulában, amit izotópos jelzéssel ki is lehet mutatni.

3.1.4. Aceton termikus átrendeződései

Ez a fejezet a [S6] munkát tárgyalja. Az alkalmazott szerkezeti és elméleti modell: Nagy periodikus dobozban fürtszámítás; BLYP funkcionál, pseudopotenciál, síkhullám bázis. Összehasonlító aktiválásienergia számításokat is végeztünk statikus szimulációk keretében BLYP és B3LYP funkcionálokkal, 6–311++G** bázison.

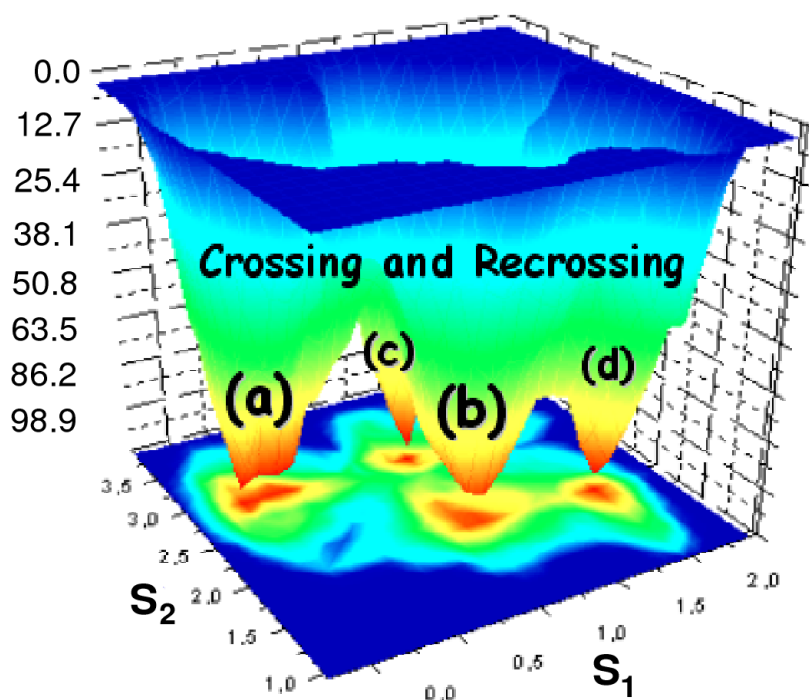
A vizsgálatok alapvető motivációja az volt, hogy egyszerű rendszerben megvizsgáljuk párhuzamos reakciók hatékony szimulációját. Hasonlóan az azulén–naftalin átalakulás vizsgálatához[S5], itt is az alkalmasan megválasztott reakciókoordináta tér határozza meg alapvetően a lehetséges reakciókat és a szabadenergia becslés pontosságát. Ugyanakkor az acetonmolekula intramolekuláris átrendeződésének vizsgálatával közelebb juthatunk néhány technológiailag fontos kiindulási anyag képződési mechanizmusának és egyúttal reakcióinak megértéséhez. Elsősorban a ketén ipari előállításakor játszik alapvető szerepet az acetonmolekula belső átrendeződése[168], bár a kísérletek szerint az aceton pirolízisekor az intermolekuláris lépések szintén fontosak.

A vizsgálatok célja az aceton intramolekuláris átrendeződéseinek leírása, és összehasonlítása volt. A szimulációkat a metadinamikai módszer segítségével végeztük, reakciókoordinátáknak különféle koordinációs szám függvényeket[163] választottunk. A vizsgált intramolekuláris átrendeződések mindegyike hidrogénvándorlás volt. A különféle lehetőségek megfigyeléséhez három reakcióteret definiáltunk különböző reakciókoordinátákkal:

1. Az egyik metilcsoport szénatomjának koordinációs száma a hozzá tartozó hidrogénnel (kiinduláskor 3); az oxigén atom koordinációs száma ugyanezekkel a hidrogénnel (kiinduláskor 0).
2. Mindkét metilcsoport koordinációs száma az összes hidrogénre vonatkoztatva (kiinduláskor mindkettő 3).
3. A metilcsoportok szénatomjai és az oxigénatom koordinációs száma az összes hidrogénatommal szemben (kiinduláskor 3;3;0).

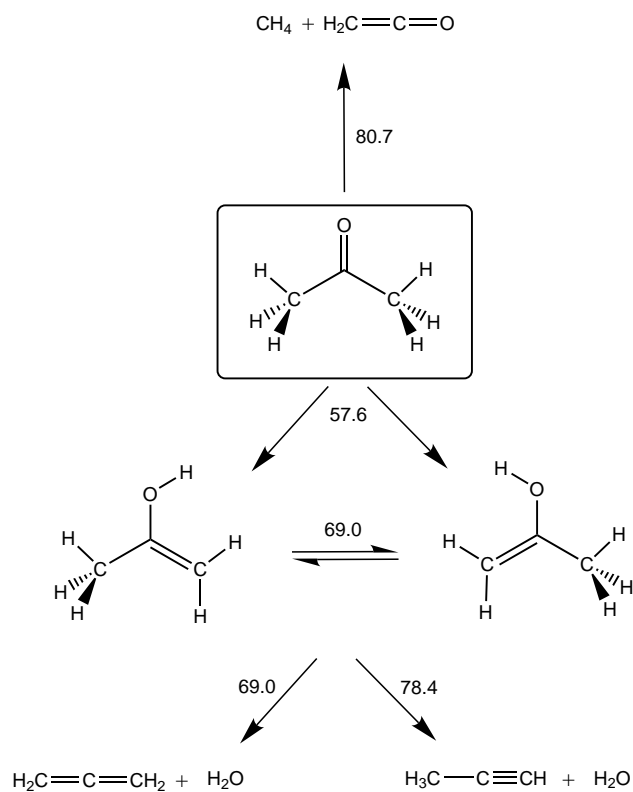
Egy tipikus szimulációban a rendszer az acetone konfigurációból kiindulva kezdi feltérképezni a FES-t. Az első koordinátakészletet használva a következő elemi lépéseket tudtuk a szimulációban megfigyelni: oxo-enol és enol-oxo tautomerizáció, majd propin és H_2O képződés. Ugyanezeket az elemi lépéseket kaptuk, ha a szimulációt az enol konfigurációból indítottuk. A reakciók mindegyikében protonvándorlást figyelhattunk meg: a tautomerizációhoz a metilcsoport és az oxocsoport közötti, míg a propinképződéshez a metilidencsoport és a hidroxilcsoport közötti protonvándorlás vezetett. A második reakciókoordináta térben vizsgálva a lehetséges folyamatokat, csupán egyetlen reakciót figyelhattunk meg: az egyik metilcsoportról a másikra átugrik egy proton és így ketén és CH_4 képződik. A harmadik koordinátakészlettel igen sok elemi reakciót kaptunk: oxo-enol és enol-oxo tautomerizációt, enol-enol átrendeződést kétféle módon: a hidrogénvándorlás vagy az enolos OH csoport, vagy pedig a csupán a metil- és metilidencsoport részvételével történt. A szimulációt egy vízkilépés mellett lezajló allénképződés után fejeztük be. Itt az enolos oxigén a második protonját a metilcsoporttól kapta. A háromdimenziós szabadenergia felület kétdimenziós vetülete a két szénatom koordinációs számának koordinátáira látható a 3.12. ábrán. Itt feltüntettük azokat a minimumokat, amelyek az egyes köztitermékeknek felelnek meg, és az adott koordináta altérben megkülönböztethetők. A vetítés alatt azt értjük, hogy a harmadik koordináta szerint kiintegrálunk a szimuláció hőmérsékletén.

A 3.13. ábrán egyetlen sémában összefoglaltuk az acetone lehetséges gázfázisú intramolekuláris átrendeződéseit. A különféle hidrogénvándorlások igen változatos folyamatokat eredményeznek. A szimulációkból meghatároztuk az egyes elemi lépések szabadenergiagátját. A 3.5. táblázatban hasonlítjuk össze ezeket az értékeket.



3.12. ábra. Aceton intramolekuláris átrendeződésének szabadenergiafelülete a szélső szénatomok hidrogénnekkal számított koordinációs számának függvényében. A betűk kémiai szempontból fontos köztitermék konfigurációkat jelölnek: a) acetón; b) és c) enol; d) ketén + H₂O. Az energia kcal/mol egységekben van.

A számolt aktiválási energiák alapján az acetón legvalószínűbb gázfázisú intramolekuláris reakciója az enol–oxo tautomerizáció. A többi reakció magasabb aktiválási energiája jelzi, hogy megfigyelésükhöz jóval magasabb hőmérséklet szükséges. A metadinamikai szimulációk még azt is bizonyították, hogy az enol–oxo tautomerizációs folyamat koncertáló jellegű: mivel a második reakciókoordináta térben ez utóbbi folyamat irányában a reakciót nem segítette a metadinamika speciális időfüggő potenciálisenergia tagja, ebben a szimulációban oxo–enol átalakulást nem lehetett megfigyelni, csak a jóval magasabb aktiválási energiát igénylő keténképződést.



3.13. ábra. Aceton gázfázisú intramolekuláris átrendeződései és az egyes lépések számított aktíválási energiái. A reakcióhők a 3.5. táblázatban találhatók.

3.5. táblázat. Az észlelt reakciók szabadenergia gátja és az egyes reakciók entalpiája (kcal/mol).

reakció	gát	reakcióentalpia
oxo \longrightarrow enol	57.6	11.8
enol \longrightarrow H_2O + allén	69.0	21.7
enol \longrightarrow H_2O + propin	78.4	24.4
enol \longrightarrow enol	69.0	0.0
oxo \longrightarrow CH_4 + ketén	80.7	16.9

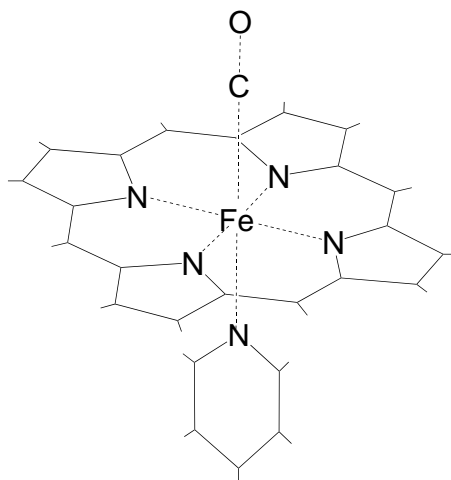
3.2. Sokatomos rendszerek sajátosságainak modellezése

3.2.1. Hem–CO különleges rezgési sajátosságának elektron-szerkezeti értelmezése

Ez a fejezet a [S7] munkát tárgyalja. Az alkalmazott szerkezeti és elméleti modell: gázfázisú fürtszámítás; SVWN funkcionál, DNP bázis (Slater típusú), atomtörzsek pályáit rögzítettük (*frozen core approximation*).

A hemoglobin, illetve mioglobin hem részletének CO molekulával történő kölcsönhatása fontos szerepet játszik az élő szervezetekben, mivel az oxigénszállító hem csoportot a CO blokkolja azáltal, hogy a koordináló központi vas(II) iont telíti. Ezt a hatást a globin fehérje erősen tompítja. Ennek vizsgálatához és a központi Fe(II) ion szerepének megértéséhez számtalan kísérleti és elméleti technikát használtak. A Fe–CO kölcsönhatás megértése alapvető fontosságú, és ehhez az egyik legalkalmasabb módszer a rezgési spektroszkópia. Két határozottan eltérő álláspont alakult ki az irodalomban a rezonancia Raman és infravörös spektrumok elemzésekor[169–175]: a FeCO hajlító rezgés azonosításakor Yu és munkatársai[169] és Spiro és munkatársai[170–173] szerint ez a rezgés az $550\text{--}580\text{ cm}^{-1}$ tartományban jelentkezik, tehát magasabban, mint a Fe–C nyújtási frekvencia ($\sim 500\text{ cm}^{-1}$). Tsuboi és Kitagawa szerint viszont a $\delta(\text{FeCO})$ jóval alacsonyabb sávban jelentkezik (mintegy 290 vagy 360 cm^{-1} -nél), míg az $550\text{--}580\text{ cm}^{-1}$ tartományban jelentkező sáv vagy felhang, vagy kombinációs rezgés. Bocian és Ghosh közöltek elméleti számítást DFT szinten[176] és azt találták, hogy a $\delta(\text{FeCO})$ lehet magasabb, mint a $\nu(\text{FeC})$. A mi munkánk célja az volt, hogy elektronszerkezeti okok alapján megmagyarázzuk ezt a szokatlan sorrendet.

Az általunk használt modell szerkezetét a 3.14. ábra mutatja. Referenciaként kiszámítottuk egy gázfázisú FeCO molekula egyensúlyi rezgéseit is, melyeket a 3.6. táblázatban összehasonlítjuk a hem–CO elméleti és kísérleti rezgési frekvenciáival. Figyelembe véve az alkalmazott funkcionál teljesítőképességét[178–180], a táblázat alapján kijelenthető, hogy a $\delta(\text{FeCO})$ és a $\nu(\text{FeC})$ rezgések mindegyike 500 cm^{-1} , vagy a felett figyelhetők meg, és $\delta(\text{FeCO}) \geq \nu(\text{FeC})$ a hemben. A frekvenciaeltolódás, amit a $\text{FeCO} \rightarrow \text{hem-CO}$ átmenet esetén megfigyelhetünk (azaz a koordi-



3.14. ábra. A PFe(Py)CO (P = porfirin, Py = piridin) hem-CO modell szerkezet

3.6. táblázat. Hem-CO FeCO egységének és a $\text{FeCO}(^3\Sigma^-)$ molekula kísérleti és számolt frekvenciái (cm^{-1})

	Heme-CO			FeCO	
	Elm.	Kís. ^a	Kís. ^b	Elm.	Kís. ^c
$\nu(\text{CO})$	1927	1930–2010	1952	1887	1950
$\nu(\text{FeC})$	604	460–540	505	631	530
$\delta(\text{FeCO})$	582	550–590	367	360	330

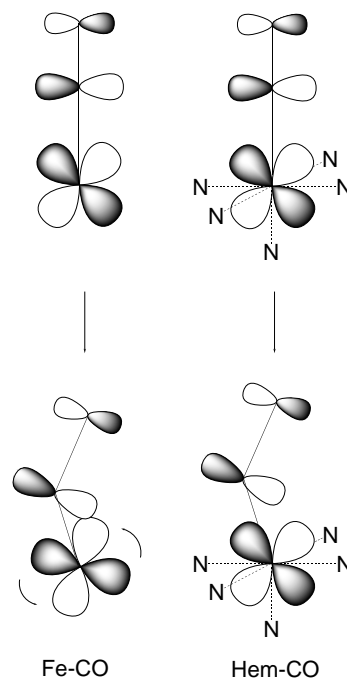
^aRezonancia Raman spektrum, vizes oldatból[170, 171]; ^bRezonancia Raman differencia spektrum, vizes oldatból[175]; ^cFotoelektron spektrum gáz fázisban[177]

natíve telített átmenetifém-komplex MCO hajlítási frekvenciája nagyobb, míg az M–C nyújtási frekvenciája kisebb, mint a megfelelő telítetlen komplexben) egy általános jelenség, és igen tipikus például a különböző $\text{M}(\text{CO})_n$ ($n = 1, 2, \dots$) komplexek esetében[177]. A $\nu(\text{MC})$ -nek a növekvő koordinációszám függvényében jelentkező vöröseltolódását a fém–ligandum kötés gyengülésével magyarázhatjuk, melynek oka, hogy egyre kevesebb d_π elektron jut a π -töltésátadáshoz. A $\delta(\text{MCO})$ frekvenciákban tapasztalt kékeltolódásra azonban nincs ilyen egyszerű magyarázat, hiszen pont ellentétes változást várhatunk annak alapján, hogy a π kölcsönhatás meggyengült (egy gyengébb hajlító potenciálra következtethetnénk). Villata és Leopold szerint a fém–ligandum közötti gyengébb σ -taszítás okoz alacsonyabb hajlító frekvenciát[177]. A

σ -taszítás a lineárisan kötődő ligandumok esetén másodrendű szerepet játszik[181], így ezekben az esetekben (pl. a hem-CO esetében) a magyarázat nem állja meg a helyét.

Megvizsgálva az elektronpályákat, a következő szemléletes magyarázatot találtuk a jelenségre. A Fe-CO hajlító rezgés során a $3d_{\pi}(\text{Fe})-2\pi^*(\text{CO})$ átfedés viselkedése feltűnő különbséget mutat (3.15. ábra): a Fe-CO molekulában a Fe $3d_{\pi}$ pálya a molekula behajlása során, elfordulva, képes fenntartani az átfedést a CO molekulával együtt forduló $2\pi^*$ pályával. Ezzel szemben a hemmolekulában a Fe d pályák irányát a porfirin váz síkja teljes egészében definiálja: a köztük fennálló kölcsönös ortogonalitás megsértése jelentős energiát igényel. Emiatt a FeCO hajlítás itt sokkal kedvezőtlenebb, hiszen a mozgás során sokkal jobban csökken a $3d_{\pi}-2\pi^*$ kölcsönhatás, ami a jelentősen magasabb frekvenciát eredményezi. Mivel a $\nu(\text{FeC})$ frekvencia jóval kevésbé érzékeny a hem környezetre, ezért az a két rendszerben közel azonos, így a $\delta(\text{FeCO})$ frekvencia a porfirin környezet hatására könnyen lehet ugyanakkora, vagy még magasabb. Ez az elektronszerkezeti mechanizmus természetesen érvényes más átmenetifém komplexekben is, és a korábbi elképzelésnél[177] jóval általánosabb magyarázatként szolgál arra, hogy

miért növekednek a hajlító rezgések frekvenciái a komplexek telítődésével. A telített komplexben ugyanis a fémion d pályáit a komplexképződés rögzíti, így az egyedi hajlítórezgések során a fémion-ligandum π -kötése sokkal jobban gyengül, mint a telítetlen komplexben, ahol a π -kötéshez szükséges átfedést a kötésben résztvevő d pálya elfordulással (másszóval az eredeti d pályák hibridizálódásával) követni tudja.



3.15. ábra. A $3d_{\pi}(\text{Fe})-2\pi^*(\text{CO})$ átfedés változása a FeCO hajlító rezgésben az egyensúlyi helyzetből történő kitérés során.

3.2.2. Paramágneses háromvegyértékű hibahelyek amorf SiO_2 -ben és Si/SiO_2 határfelületen

Ez a fejezet a [S8–S10] munkákat tárgyalja. Az alkalmazott szerkezeti és elméleti modellek: i) periodikus modellek: PW91 funkcionál, pszeudopotenciál, síkhullám bázis; ii) gázfázisú fűrtszámítások: BP és PW91 funkcionálok, DNP Slater, illetve 6-311+G* Gauss típusú bázis.

A Si/SiO_2 rendszeren alapuló mikroelektronikai alapanyagokban található hibahelyek mind technológiai, mind pedig tudományos szempontból igen fontos csoportját alkotják azok a paramágneses hibahelyek, ahol egy háromszorosan koordinált Si atomon lokalizált sp^3 hibridpályán található a párosítatlan elektron. Ezek a hibahelyek, amelyek mind SiO_2 -ban, mind pedig a Si/SiO_2 határfelületen előfordulhatnak, az úgynevezett szilícium alapú fém-oxid félvezetőket (*Si-based metal-oxide semiconductor: MOS*) tartalmazó elektronikai eszközök teljesítőképességének a csökkenését okozzák. A hibahelyet a $\text{Si}\equiv\text{Si}_n\text{O}_{3-n}$ általános képlettel lehet leírni, ahol $n = 0, 1, 2$, vagy 3; ez tükrözi a hibahely környezetének kémiai összetételét. A legfontosabb kísérleti módszer ezeknek a hibahelyeknek a vizsgálatára az ESR spektroszkópia. A hibahely g tenzorának és hiperfinom kölcsönhatási sajátosságainak méréséből ugyanis információt kaphatunk a hibahely párosítatlan elektronjáról. Ennek értelmezése a párosítatlan elektron és a hibahely atomja, illetve közvetlen környezete között kialakuló kémiai kölcsönhatás figyelembevételével történhet. A most tárgyalt hibahely típussal kapcsolatban valóban nagyon sok mérést végeztek [182–229, 250]. A mért spektrumok jellegzetességei alapján jelöljük meg a hibahelyeket, például P_b , S , E'_γ , stb. A mérések értelmezése azonban igen gyakran nehézkes, ha nincs elegendő információ a hibahely közvetlen környezetének szerkezetéről. Ehhez igen nagy segítséget nyújtanak az elméleti modellek. Valóban, a legtöbb sikeres kísérleti hozzárendelés az elméleti és kísérleti eredmények összehangolásával történt.

A rengeteg kísérleti adat értelmezésére igen sok elméleti munka született [195, 233–274]. Ezek között a munkák között van fűrtszámítás [195, 233–264] és periodikus modellt használó [265–274]. A használt kvantumkémiai módszer szerint szemienprikus [235–244, 258], Hartree-Fock [233, 234, 245–256, 259, 264], post-HF [247, 248], és természetesen DFT módszert alkalmazó [195, 249–251, 256, 257, 260–262, 269] is. A fűrtszámítások esetén a modelleket legtöbbször hidrogénatomok-

3.7. táblázat. Néhány jellemző számított ^{29}Si Fermi kontakt paraméter (Gauss egységben), különböző módszerekkel, a különböző $\text{Si}\equiv\text{Si}_n\text{O}_{3-n}$ hibahely típusokra.

Módszer és modell	$\text{Si}\equiv\text{O}_3$		$\text{Si}\equiv\text{SiO}_2$	$\text{Si}\equiv\text{Si}_2\text{O}$	$\text{Si}\equiv\text{Si}_3$		
Hibahely típus ^a	E'_1	E'_γ	S		P_b	P_{b0}	P_{b1}
Fürt							
MINDO/3 [236, 237]	417				142		
HF/DZP [254], $\text{Si}(\text{OSiH}_3)_x[\text{Si}(\text{SiH}_3)_3]_{3-x}$		409	252	180	130		
DFT(GGA)/6-311+G* [S9], $\text{Si}(\text{OSiH}_3)_x(\text{SiH}_3)_{3-x}$		389	207	129	78		
HF/6-31G, beágyazott [261], QM fürt: $\text{Si}_{11}\text{O}_{33}$	457						
Periodikus							
DFT(LDA)/PP/PW [267]	467	515					
DFT(GGA)/PP/PW [S8, S9],[269]		501	315	171	130	127	155
DFT(GGA)/PAW/PP [268]	414						
Kísérlet [183, 187, 191, 206, 229]	412	419	279		113	100	127

^aA hibahely típusok részletes tárgyalását lásd a szövegben.

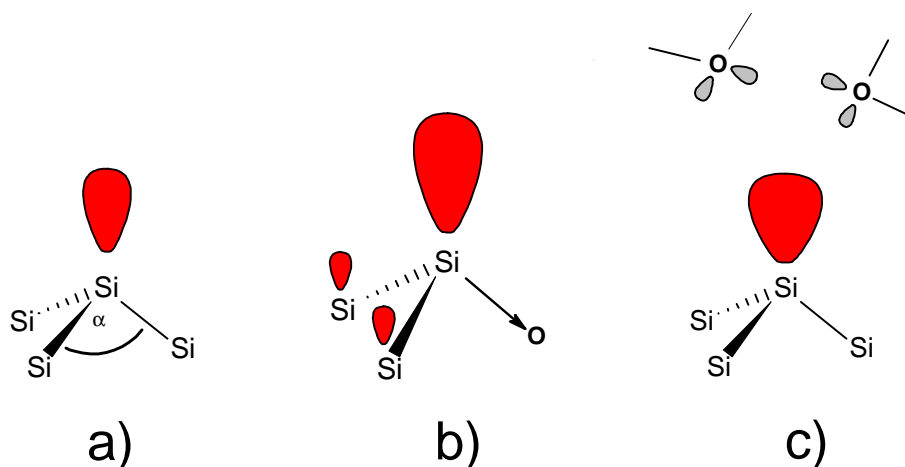
kal telítették, és vagy rögzítették azok helyzetét, hogy a kristálykörnyezetből adódó hatásokat biztosítsák[195, 247–250], vagy teljesen optimalizálták a modellt[233, 254]. A 3.7. táblázatban a lehetséges hibahely típusok esetén összehasonlítjuk a különböző közelítésekben kapott ^{29}Si Fermi kontakt értéket (a_{HF}). Szembetűnő, hogy a számított értékek mennyire függnek az elektronszerkezeti módszertől, a modelltől, és a bázistól. A HF alapú módszerek túlbecsülik a hiperfinom kölcsönhatás értékét, mivel hajlamosak az elektronsűrűséget a mag köré koncentrálni. A Gauss függvények használatával számított elektronsűrűség viselkedése pontatlan a mag helyén, így kisebb a számított Fermi kontakt érték. A fürtszámítások esetén a rendszer véges mérete miatt a relaxáció a valóságban jelenlévő feszültségek eltűnését vonja maga után, ami az elektronsűrűség értékének csökkenéséhez vezet. A kis modellek lezárásánál használt atomok elektronegativitása szintén befolyásolja a számított hiperfinom kölcsönhatási értékeket. A pszeudopotenciál számításokban a törzselektronok polarizációjának elhanyagolása a hiperfinom érték túlbecsléséhez vezet. Egészen konkrétan a mi számításainkban ez az elhanyagolás $\sim 10\%$ -os hibát eredményez a $\text{Si}\equiv\text{Si}_3$ hibahelyek esetén, míg a többi összetétel esetén ennél kisebb a hiba[S8, S9]. Az összes közeli-

tés vizsgálataink szerint mintegy 20%-os felülbecslést eredményez a számított a_{HF} értékben. A pszeudopotenciál közelítés mellett ugyanis a kicserélődési–korrelációs potenciál és a relativisztikus hatások elhanyagolása is növeli a hibát. Összefoglalóan tehát elmondhatjuk, hogy óatosan kell az egyes számokat megítélni, és egy adott számítási modell használata esetén tüzetes elővizsgálatnak kell megelőznie a kísérletek elméleti alátámasztását, vagy kiegészítését. Ilyen vizsgálatokat végeztünk például a [S9] munkában.

Az összes itt tárgyalt hibahely központi egységének általános képlete: $\text{Si}\equiv\text{Si}_n\text{O}_{3-n}$ azt sugallja, hogy a tulajdonságaik változása az n függvényében szisztematikus. Ez valóban így van. Vizsgálatainkban a nemkötő elektron elektronpályájának tulajdonságaival, hibridállapotával és a jelenléte miatt adódó hiperfinom kölcsönhatás értékének a változásaival foglalkoztunk. A továbbiakban először néhány általános mechanizmust tárgyalunk, amelyek alapvetően meghatározzák a nemkötő elektron pályájának hibridállapotát és ezen keresztül a hiperfinom sajátosságait. Ezek alapján részletesen megvizsgáljuk a különböző n értékeknél adódó hibahelyek tulajdonságait.

A hibahelyre jellemző hiperfinom felhasadás oka a párosítatlan elektron kölcsönhatása a mágneses momentummal rendelkező magokkal, a mi esetünkben ezek ^{29}Si és ^{17}O atomok lehetnek. A hibahelyek központja mindig Si atom. Az oxigén a Si/SiO₂ határfelületen vagy a közvetlen, vagy egy távolabbi kötésben résztvevő szomszéd lehet; ezenkívül a hibahely környezetében található oxid réteg alkotójaként hathat kölcsön a spinnel. A ^{29}Si hiperfinom köpcönhatás elsősorban a hibahely központi atomjával való kölcsönhatásból származik.⁵ Ezt a kölcsönhatást a párosítatlan pálya hibridállapota egyértelműen meghatározza. Az izotróp kölcsönhatás értéke (a_{HF}), amivel mi foglalkoztunk, csak a pályát alkotó s típusú hozzájárulástól függ, mivel csupán ennek a pályának nincs csomósíkja az atommag helyén, tehát csak az s pályák adnak a mag helyén a spinsűrűséghez járulékot. A 3.16. ábrán összefoglaljuk a legfontosabb szerkezeti–elektronikus mechanizmusokat, amelyek a párosítatlan pálya hibridállapotának az ideális sp^3 összetételtől való eltérést okozzák. Ezek a következők:

⁵Ugyanakkor a kísérleti spektrumokban alkalmanként meg lehet figyelni ún. szuperhiperfinom sávokat is, ezek a párosítatlan pálya és távolabbi Si atomok kölcsönhatásából erednek. A szuperhiperfinom kölcsönhatás olyan hiperfinom kölcsönhatás, amelynél a párosítatlan elektron nem a „saját” atommagjával, hanem valamelyik szomszédos atoméval hat kölcsön.



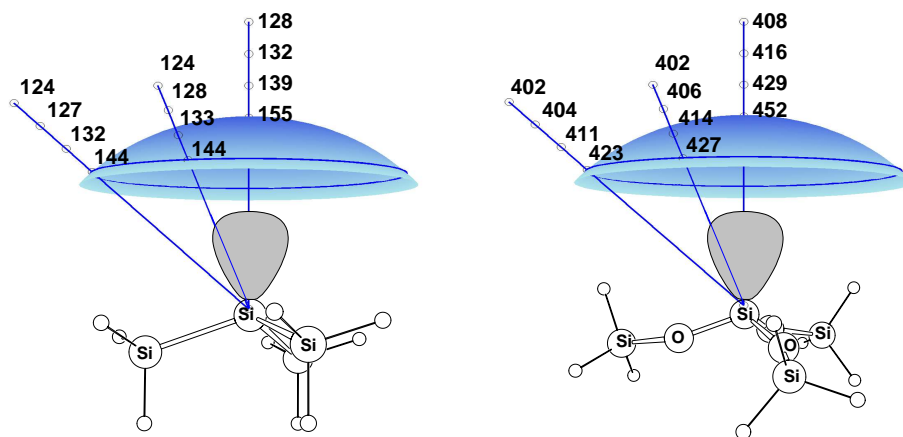
3.16. ábra. Alapvető szerkezeti–elektronikus mechanizmusok, amelyek a hibahely hiperfinom kontakt értéket (a_{HF}) kialakítják: a) a hibahely közvetlen környezetének szerkezete: minél csúcsosabb a $\text{Si}\equiv\text{Si}_n\text{O}_{3-n}$ egység, annál nagyobb az a_{HF} , mivel nagyobb az s karakter a pályában; b) a szomszédos atomok elektronegativitása (EN), ami kétféle hatást kelthet: i) megnöveli a p hozzájárulást a köztte és a hibahely atom közötti kötésben, így a párosítatlan pályában nő az s tartalom, ezáltal az a_{HF} nő; ii) spin delokalizáció lép fel a Si–Si kötésekben, mivel a párosítatlan pálya és a Si–Si lazító pályák a párosítatlan pálya energiacsökkenése miatt erősebben átfednek, részletesen lásd a következő fejezetben; c) a közeli oxid–környezet: a párosítatlan elektron pályája és a közel eső oxigénatomok nemkötő pályái között fellépő Pauli taszítás miatt a hibahely központi atomja megnöveli az s tartalmat a párosítatlan pályában, ami csökkenti a pálya méretét és így a Pauli taszítást; ugyanakkor növeli az a_{HF} értéket.

A hibahely magjának szerkezete. Ez az hatás jól ismert. Ha a hibahely Si atom körül a három ligandum közötti kötésszög növekszik, a hibahely síkalkatúvá kezd válni, akkor a kötések sp^2 hibridekhez közelítenek, míg a párosítatlan pálya egyre inkább p -szerűvé válik, azaz az a_{HF} csökken. Ezzel ellentétes hatású, ha a hibahely piramidalizálódik, ekkor a Si atom a kötésben résztvevő pályáiban növeli a p koncentrációt, és a párosítatlan pálya válik sp^2 -szerűvé, azaz az a_{HF} nő.

A szomszédos atomok elektronegativitása. Amikor a központi atom kötetést képez a Si-nál nagyobb elektronegativitású (EN) atommal, két fontos hatást észlelünk. i) Az a_{HF} érték nő. Ennek oka, hogy a nagy EN-ű szomszédos atommal képzett kötésben növekszik a p jelleg, a Bent-szabályoknak megfelelően[275]. Ennek következtében az s jelleg itt lecsökken, és a párosítatlan pályában jelenik meg, tehát az a_{HF} nő. Ezt az egyébként NMR spektroszkópiában közismert szabályt a P_b hibahelyek tárgyalásakor tudjuk alkalmazni. ii) A nagy EN-ű atom jelenléte a spin delokalizáci-

óját okozza[S11], még hozzá a Si atomok és nem a nagy EN-ú atomok irányába. Ezt a jelenséget mi írtuk le először. Ennek részletes elemzését a 3.2.3 fejezet tárgyalja.

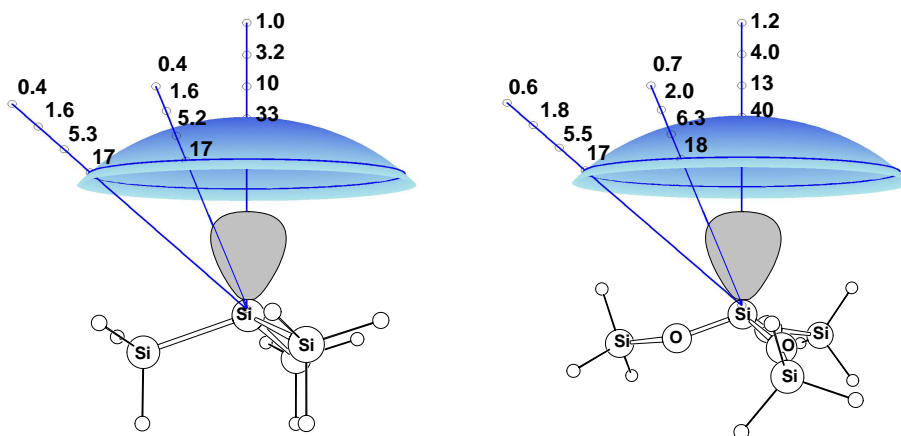
Az oxid környezet polarizációs hatása. Az oxid környezet drasztikusan befolyásolhatja a párosítatlan pálya hibridállapotát és így a hiperfinom sajátosságait. Ezt a tényt a határfelületi hibahelyek vizsgálatakor fedeztük fel[S10]. Ezt a hatást a 3.17. ábra illusztrálja. A számításokhoz[S10] egyszerű $\text{Si}(\text{SiH}_3)_n(\text{OSiH}_3)_{3-n}$ hibahely modelleket optimalizáltunk, ahol $n = 0$, vagy 3. Amint látszik, egy közeli oxigénatom, a távolságától és elhelyezkedésétől függően, 6–32 % növekedést tud indukálni az $\text{Si}\equiv\text{Si}_3$ centrum esetén az a_{HF} értékben, míg 3–16 % a növekedés a $\text{Si}\equiv\text{O}_3$ összetétel esetén. Ez a polarizációs mechanizmus egyszerűen leírható: a Pauli taszítás a párosítatlan és az oxigén nemkötő pályák között a távolságukkal fordítva arányos. Ha a párosítatlan pályában a p hozzájárulás csökken, és az s nő, akkor a Pauli taszítás csökken, mivel a párosítatlan pálya mérete és így átfedése csökken a nemkötő elektronpárral. Ennek következtében azonban a spinsűrűség az atommagon megnő és így a a_{HF} is. A hatás



3.17. ábra. Pauli taszítás a párosítatlan pálya és a közeli oxidionok nemkötő elektronpárjai között. A feltüntetett értékek az abban a pontban elhelyezkedő oxidion hatására kialakult Fermi kontakt értéket (Gauss) mutatják. Az amorf oxidréteg oxidionjait vízmolekula modellezte. A vízmolekulák mindig úgy voltak orientálva, hogy a dipólusmomentum vektoruk sugárirányba essen a hibahely atomhoz viszonyítva, miközben a hidrogénatomok kifelé mutatnak. Három vonal mentén számoltunk. Az egyik vonal a párosítatlan pálya irányába esett, a második a párosítatlan pálya és az egyik Si–Si(O) kötés síkjába, a harmadik pedig két Si–Si(O) felezősíkjában volt, miközben az első vonallal 45°-os polárszöveget zártak be. A berajzolt felület 3 Å-re van a hibahely atomtól. Az a_{HF} értékeket 3.0, 3.5, 4.0 és 4.5 Å távolságokban számoltuk. Közeli oxigénatomok hiányában a számolt a_{HF} értékek: 117 G a $\text{Si}\equiv\text{Si}_3$ és 389 G a $\text{Si}\equiv\text{O}_3$ hibahelyre.

a $\text{Si}\equiv\text{Si}_3$ esetében jelentősebb. Ennek az az oka, hogy a $\text{Si}\equiv\text{O}_3$ esetében a párosítatlan pálya s tartalma már jóval nagyobb, a pálya tömörebb, így a Pauli taszítás kisebb. Több oxigénatom együttes jelenléte esetén a polarizációs hatás nagyobb. Így ha 3 oxigénatomot helyezünk el a 3 Å-os felületen, ugyanazokba a helyzetekbe, mint korábban, akkor 174 G-t kapunk a $\text{Si}\equiv\text{Si}_3$ hibahelyre és 468 G-t a $\text{Si}\equiv\text{O}_3$ egységre. Azaz a két további O atom 12 % növekedést okoz a $\text{Si}\equiv\text{Si}_3$, de csak 4 %-ot a $\text{Si}\equiv\text{O}_3$ esetén, ami ismét csak a párosítatlan pályák eltérő hibridállapotával magyarázható. Mivel a gyakorlatban a Si/SiO₂ határfelületi hibahelyeket körülvevő oxidréteg legközelebbi O atomjai 3.5–4 Å-ra esnek a hibahelytől, az oxidréteg hatása jelentős, amit a számítási modellek megépítésekor figyelembe kell venni.

Az oxidréteg és a párosítatlan elektron kölcsönhatását az ^{17}O szuperhiperfinom (SHF) kölcsönhatás vizsgálatával is végezhetjük. Ilyen méréseket valóban végeztek[192, 230–232]. Azonban sem SiO₂-ben[232], sem a Si(100)/SiO₂ határfelületben[192] nem tudtak ^{17}O jelet kimutatni. Ugyanakkor Si(111)/SiO₂ határfelületben mérhető ^{17}O jelet kaptak[230, 231], amelyet egy, illetve két, az amorf oxidrétegből származó O atommal való kölcsönhatással magyaráztak. Egy, az előzőekben tárgyalt számításhoz hasonló módon megvizsgáltuk az ^{17}O SHF kölcsönhatás mértékét a távolság, irány és hibahely-összetétel szerint[S10] és ennek az eredményeit foglalja össze a 3.18. ábra. Ez alapján nyilvánvaló, hogy a Fermi kontakt érték nagyon erősen függ a távolságtól és az iránytól, és a párosítatlan pálya irányából



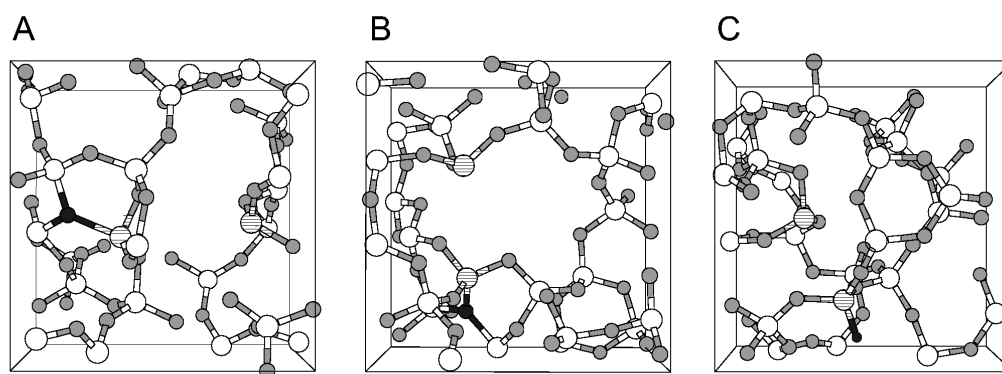
3.18. ábra. A hibahely közelében elhelyezkedő oxigénatom ^{17}O hiperfinom Fermi kontakt értéke (Gaussban) különféle távolságokban és irányokban. A vizsgálatot ugyanazokban a pontokban végeztük, mint korábban, lásd 3.17. ábrát.

elmozdulva, igen gyorsan tart nullához. Ez azt jelenti, hogy csak nagyon közeli, pályairányban elhelyezkedő O atomra kapunk mérhető jelet. Mivel az oxidréteg elhelyezkedése véletlenszerű a hibahely környezetében, ebből a kölcsönhatásból igen kis intenzitású jel várható.

Érdekes, hogy a $\text{Si}\equiv\text{O}_3$ egység kissé nagyobb SHF-et ad, mint a $\text{Si}\equiv\text{Si}_3$ összetétel. Ez annak köszönhető, hogy a $\text{Si}\equiv\text{O}_3$ párosítatlan pályájának alacsonyabb az energiája, mint a $\text{Si}\equiv\text{Si}_3$ -é, mivel az s tartalma magasabb. Az alacsonyabb energiájú pálya könnyebben tud átfedni a mélyebb energiaszinten lévő oxigén nemkötő pályával, így ebben az esetben az oxidréteg O atomján kissé nagyobb spin jelenik meg, ami magasabb SHF értékhez vezet.

$\text{Si}\equiv\text{O}_3$: E' -típusú hibahelyek Azokat a hibahelyeket, ahol a párosítatlan elektron egy $\text{Si}\equiv\text{O}_3$ egységen lokalizálódik, E' -típusú hibahelynek hívjuk és a SiO_2 leggyakoribb hibahelye. A legelterjedtebb elképzelés szerint ezek O-rácslyukak, és gyakran egy pozitív töltést is társítanak hozzájuk. Kristályos SiO_2 -ben a hibahely neve E'_1 centrum és a Feigl–Fowler–Yip modell[276, 277] az elfogadott szerkezete. Eszerint a párosítatlan elektron egy háromszorosan koordinált Si atomon található, és a rácslyukhoz tartozó másik Si atom egy távolabbi, már két kötésben résztvevő oxigénnel képez kötést, ami így háromszorosan koordinált O^+ helyé ($\text{O}^+ \equiv \text{Si}_3$) válik. A modell szerint ez utóbbi Si atom az O-rácslyuk képződése során jelentősen eltávolodik az eredeti helyzetétől, keresztülhalad a hozzákötődő három O atom síkján és végül az ellentétes oldalon alkot Si–O kötést (áthúzott (*puckered*) Si atom). Ennek az amorf SiO_2 -ben ESR spektrumok alapján megfelelő párját E'_γ -val jelölték és hasonló szerkezetet rendeltek hozzá. A hibahelyek töltésének vizsgálatával azonban kiderült, hogy az E'_γ hibahely pozitív töltésű és semleges is lehet; ezek ESR spektruma nagyon hasonló[191, 203, 209–214]. Számításaink ezt támasztották alá[S9]. Először többféle, amorf SiO_2 periodikus modelljében létrehozott, pozitív töltésű E'_γ hibahelyre végeztünk számításokat. Majd az eredményeket összehasonlítottuk azzal az értékkel, amelyet akkor kapunk, ha az áthúzott Si atom hiányzó vegyértékét hidrogénnel telítjük (azaz egy hidridiont vezetünk a rendszerbe). A modelleket a 3.19. ábrán láthatjuk. Az E'_γ hibahely töltéssel rendelkező modell szerkezetei átlagban 501 G értéket adtak az a_{HF} Fermi kontakt értékre, ami – figyelembe véve a várható mintegy 20 %-os túlbecslést –, megfelelően adja vissza a kísérleti 419 G értéket. A

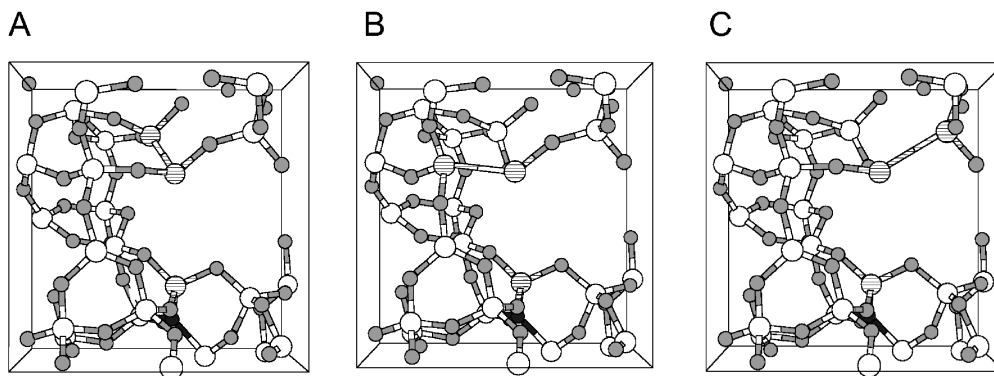
semleges modell az előző elméleti értékhez igen közeli, 495 G értéket ad, ami azt jelenti, hogy a kísérletekkel összhangban, az áthúzott Si atom töltésviszonyai nincsenek befolyással a hibahely párosítatlan elektronjának hiperfinom tulajdonságaira. Ez könnyen megindokolható, figyelembe véve a mintegy 6 Å távolságot, ami a hibahely központja és a hármas koordinációjú oxigén, illetve a telítő hidrogén között található.



3.19. ábra. Három, $\text{Si}\equiv\text{O}_3$ centrumot tartalmazó, 24 SiO_2 egységet tartalmazó periodikus modelszerkezet. Si: fehér, O: szürke, hármas koordinációjú O^+ atomok (A, B panelok), illetve H (C panel): fekete. Az O-rácslyukhoz tartozó két Si atom gömbje be van satírozva. (A hibahely mentes eredeti amorf SiO_2 modellt a [278] és [S9] munkákban készítettük.)

$\text{Si}\equiv\text{SiO}_2$: az S hibahely A $\text{Si}\equiv\text{SiO}_2$ hibahely összetétel tulajdonképpen kettős O-rácslyuknak fogható fel. Ezt az összetételt rendelték az ún. S centrumhoz, amely oxigénhiányos amorf SiO_2 -ben végzett kísérletek szerint két hiperfinom jelet ad[219–223, 228, 229]. A két kísérleti hiperfinom érték 279 G és 162 G volt. Három különböző periodikus modellen hoztunk létre kettős O-rácslyuk hibahelyet és teljes szerkezetoptimalizálást végeztünk, feltételezve, hogy a rendszer egy áthúzott Si atomot tartalmaz, míg a hibahelyhez tartozó második Si atom Si–Si kötést képez a hibahely központi Si atomjával[S9]. A kapott szerkezeteket a 3.20. ábra mutatja be. Számításainkból mi is két különböző a_{HF} értéket nyertünk: 315 G-t a párosítatlan elektron és a központi Si atom kölcsönhatására, és 202 G-t a párosítatlan elektron és a Si–Si kötés másik Si atomja kölcsönhatásából eredő hiperfinom felhasadásra. Ez

jelzi, hogy a párosítatlan pálya erősen delokalizált és kiterjed a Si–Si kötés mentén. Ennek a jelenségnek az értelmezését a következő, 3.2.3. fejezetben adom meg.



3.20. ábra. Három, $\text{Si}\equiv\text{SiO}_2$ centrumot tartalmazó, 24 SiO_2 egységet tartalmazó periodikus modellszerkezet. Si: fehér, O: szürke, hármas koordinációjú O atom: fekete. Az O–rácslyukakhoz tartozó Si atomok gömbje be van satírozva.

$\text{Si}\equiv\text{Si}_2\text{O}$ Az $\text{Si}\equiv\text{Si}_2\text{O}$ egységet ezidáig nem lehetett semmilyen mérhető hibahely szerkezetéhez sem rendelni, bár korábban az S centrumhoz esetében mért dublett kisebbik értékét vélték ebből a szerkezetből származó jelnek, illetve a $\text{Si}(100)/\text{SiO}_2$ határfelületen észlelt, ún. P_{b1} hibahelyhez rendelték[186, 191]. A későbbiekben mindkét hozzárendelést elvetették, mind kísérleti, mind pedig elméleti alapon.

$\text{Si}\equiv\text{Si}_3$ A $\text{Si}\equiv\text{Si}_3$ típusú párosítatlan elektronnal rendelkező szerkezet a Si/SiO_2 határfelületen keletkezik amiatt, hogy a két érintkező fázis a rácsszerkezeti paraméterek eltérő volta miatt nem tudja mindegyik szabad vegyértékét a másik fázis szabad vegyértékével telíteni. A Si kristály krisztallográfiai orientációjától függően három különböző hibahelyet észleltek: a P_b , a P_{b0} és a P_{b1} centrumokat. A legfontosabb kísérleti és az általunk számított hiperfinom kölcsönhatási értékeket a 3.8. táblázatban foglalom össze.

A P_b hibahely a $\text{Si}(111)/\text{SiO}_2$ határfelületen jön létre, és mind kísérletileg[182, 184, 187], mind pedig elméletileg[8, 195, 236, 239, 250] igazolt a szerkezete: a pá-

3.8. táblázat. Számított és kísérleti a_{HF} értékek (Gaussban) és a párosítatlan elektronpályának a felület normálisával bezárt szöge θ a különböző P_b típusú szerkezetekre. A kísérleti értékek[191] a zárójelben vannak. A különböző P_{b1} szerkezeteket a 3.21. ábra mutatja be.

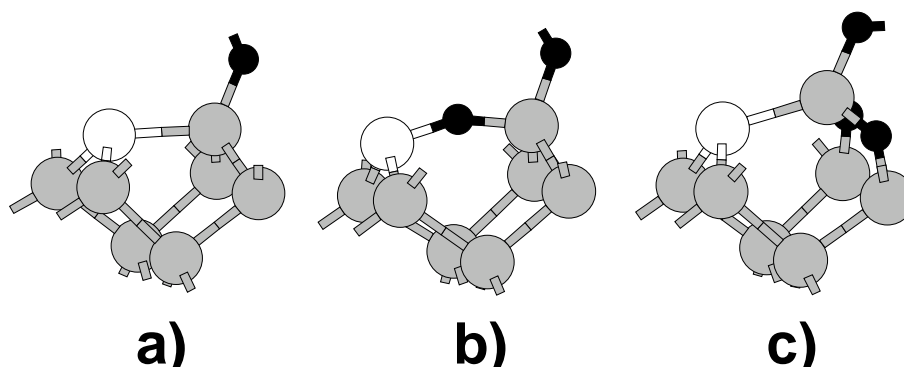
Hibahely	Modell	a_{HF}	θ
P_b		130 (113)	[111] ([111])
P_{b0}		127 (100)	[111] ($\langle 111 \rangle$)
P_{b1}	Dimer	126 (127)	21° (32.3°)
	Híd	171 (127)	30° (32.3°)
	AOD	155 (127)	33° (32.3°)

rosítatlan pálya egy sp^3 hibridpálya, ami egy [111] irányítású határfelületi $\text{Si}\equiv\text{Si}_3$ egység központi Si atomjához tartozik.

A P_{b0} hibahely a $\text{Si}(100)/\text{SiO}_2$ határfelületen képződik. ESR mérések[184, 188, 189, 191] bizonyították, hogy a hibahely összetétele szintén $\text{Si}\equiv\text{Si}_3$, és valószínűleg egy, a határfelület közelében lévő (111) irányú lapdarabkán alakul ki, és emiatt mutat erős hasonlóságot a P_b hibahellyel. Számításaink[S8] az elméleti oldalról bizonyították a hozzárendelés helyességét: a számolt 127 G jó egyezést mutat az elméleti 100 G értékkel, amennyiben a módszerünk standard 20 %-os felülbecslését figyelembe vesszük.

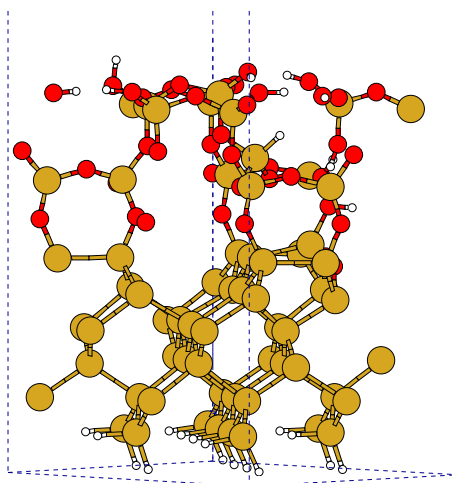
A $\text{Si}(100)/\text{SiO}_2$ határfelületen még egy paramágneses hibahelyet észlelhetünk: a P_{b1} centrumot. A kísérleti eredmények szerint a hibahelynek összetétel szempontjából nagyon hasonlónak kell lennie a P_{b0} centrumhoz, de a párosítatlan sp^3 hibridpálya iránya kb. 32° a felület normálisához mérve, és ez az irány nem egyezik egyik kötési iránnyal sem a $\text{Si}(100)$ kristályban. Sikertelen ^{17}O hiperfinom mérések[192] azt jelzik, hogy a hibahely közvetlen környezetében nem lehet O atom. Számításainkban[S8] megvizsgáltunk korábbi hibahely modelleket, értelmeztük, hogy milyen szerkezeti és elektronszerkezeti hatások miatt nem bizonyultak alkalmasnak, majd egy új szerkezetet javasoltunk, amely az összes rendelkezésre álló kísérleti eredménnyel összhangban van. A határfelületek nagy, periodikus modelljeinek a különböző szerkezetekre jellemző központi egységeit tünteti fel a 3.21. ábra. Egy tipikus periodikus számítási modellt mutat be a 3.22. ábra.

Két szerkezeti egységet javasoltak korábban, az ún. feszült dimer[197, 200], és a híd modellt[184]. A feszült dimer modellben egy $\text{Si}\equiv\text{Si}_3$ egység található, de a



3.21. ábra. Különböző P_{b1} hibahely egységek: a) a feszült dimer modell; b) a híd modell és c) az általunk javasolt aszimmetrikusan oxidált dimer (AOD) modell. Szürke: telített Si, fekete: O, fehér: a hibahely központi Si atomja.

felületi átrendeződésből származó Si–Si kötés igen feszült ebben a konfigurációban. Számításaink az a_{HF} -re 126 G-t adtak, igen jó látszólagos egyezésben a kísérlettel. Mivel azonban módszerünk túlbecsléssel dolgozik, a kapott egyezés valójában azt jelenti, hogy a számított érték túlságosan alacsony. Valóban, a feszült dimer szerkezet miatt a központi Si atom körüli kötésszögek megnőnek és emiatt a kötések jellege közelít az sp^2 -höz, ami jelentős p növekedést jelent a párosítatlan pályában. Ezenkívül a párosítatlan pálya iránya sem egyezik a kísérleti iránnyal. A hídmodellben a dimer szerkezet felületi Si–Si kötésből adódó feszültségét egy híd oxigén atom oldja.



3.22. ábra. P_{b1} hibahely periodikus számítási modellje, az AOD szerkezeti egységgel. Sárga gömb: Si, piros: oxigén, fehér: hidrogén atom. A SiO_2 felett 10 Å vákuum van.

A számított irány tökéletes, de a hiperfinom kölcsönhatás értéke túl magas: 171 G, azaz mintegy 34 %-os túlbecslése a kísérletnek. Valóban, a nagy EN-ú oxigénatom kötődése a központi Si atomhoz a korábban tárgyalt mechanizmus alapján azzal jár, hogy az a_{HF} érték jelentősen megnő. Egy további probléma a modellel, hogy kísérleti mérések a hibahely közvetlen környezetéből kizárták O atom jelenlétét (lásd feljebb).

Az általunk javasolt szerkezet, az aszimmetrikusan oxidált dimer (AOD) modell mindenben egyezik a kísérleti adatokkal (3.8. táblázat). A számított hiperfinom kölcsönhatási érték éppen a kívánt mértékben mutat túlbecslést (22 %), az sp^3 párosítatlan pálya iránya a kísérletileg észlelt iránnyal egyezik, és a hibahely központi egysége $\text{Si}\equiv\text{Si}_3$, azaz a közvetlen kötések mindegyike Si–Si kötés, O atom csak távolabb található. Ennek a két oxigén atomnak azonban jelentős, kettős szerepe van a hibahely kialakításában: egyrészt a párosítatlan pályát a megfelelő szögbe irányítják, másrészt az eredetileg feszült dimer szerkezet a jelenlétük miatt megfelelően tud relaxálódni és a központi Si atom körül kedvezőbb kötésszögek tudnak kialakulni, ami jelentősen növeli az s hozzájárulást a párosítatlan elektron pályájában. A Si(100) felület oxidációjának (tehát a Si/SiO₂ határfelület kialakulásának) vizsgálatában végzett elméleti tanulmányok[279–281] szintén azt valószínűsítik, hogy a felületi oxidáció első lépéseiben nem a dimer Si–Si kötése, hanem a hibahely központi Si atomjától távolabb eső (ún. backbond) Si–Si kötések oxidációja, azaz az AOD szerkezet létrejötté az energetikailag kedvező.

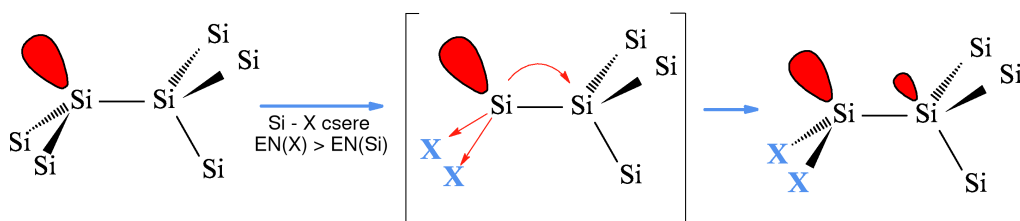
Az összes $\text{Si}\equiv\text{Si}_n\text{O}_{3-n}$ típusú hibahely közül a $\text{Si}\equiv\text{Si}_3$ egységben a legmagasabb a p hozzájárulás mértéke, hiszen minden egyes Si–O kötés növeli a párosítatlan pálya s karakterét (lásd korábban). Ez arra utal, hogy ez a hibahely osztály a legérzékenyebb a környezetben lévő oxigénatomok polarizációs hatásaira. Ennek vizsgálatához további számításokat végeztünk[S10]. Három AOD modellt hasonlítottunk össze: az eredeti Si(100)/SiO₂ határfelületi modellt, amiben az oxidréteg a tridimit kristályszerkezete alapján készült, egy olyan modellt, ahol β -krisztoballitot használtunk oxidrétegnek és egy olyan modellt, ahol nem volt oxidréteg. Ebben az esetben a felületi Si vegyértékeket H atomokkal telítettük. Ezeknek a számításoknak az eredményeit hasonlítja össze a 3.9. táblázat. Az eredmények azt mutatják, hogy az oxidréteg változtatásával a hibahely központi magja, a nemkötő pálya orientációja alig változik. Ezzel szemben a hiperfinom kontak érték viselkedése igen látványos: az

3.9. táblázat. Fermi kontakt értékek (a_{HF} , Gaussban) és a párosítatlan elektronpálya orientációja (θ) különböző AOD modell szerkezetekre.

Oxid	a_{HF}	θ
tridimit	155	33°
β -krisztoballit	152	37°
oxidréteg nélkül	116	34°

oxidréteg természetétől alig függ (3 G változás), de 25 %-kal csökken az értéke, ha nincs oxidréteg. Nyilvánvaló, hogy a korábban vizsgált mechanizmus működik itt is: az oxidréteg polarizációs hatása miatt a párosítatlan pályák s tartalma megnő. A másik fontos információ, amit az eredmények tükröznek, hogy nem az oxidréteg O atomjainak pontos helye, hanem egyszerűen már a jelenlétük jelentősen és alapvetően meghatározza a párosítatlan pálya hibridállapotát.

3.2.3. A spintasztás jelensége



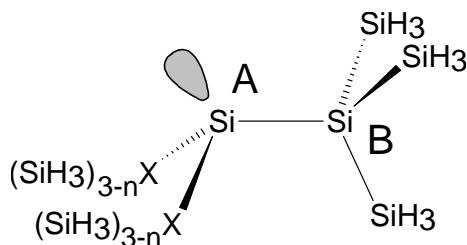
3.23. ábra. A spintasztás jelensége.

Az előző fejezetben utaltam rá, hogy a párosítatlan elektronpálya erős delokalizációt szenved, ha a hármas koordinációjú Si atomhoz nagy EN-ú atom kapcsolódik. Ebben a fejezetben részletesen megvizsgáljuk ezt a jelenséget, amelyet *spintasztásnak* nevezünk el. Ez a fejezet a [S11]. cikk eredményeit foglalja össze. Az alkalmazott szerkezeti és elméleti modell: gázfázisú fürtszámítások, HF, illetve B3LYP funkcionál, EPR-III[30], IGLO-III[31] bázisok.

Az S hibahely vizsgálatakor fedeztük fel, hogy a $\text{Si}\equiv\text{SiO}_2$ szerkezeti egységet tartalmazó hibahely esetén a Si-Si kötés mentén jelentős spin delokalizáció figyel-

hető meg és a szomszédos, telített Si atom is ESR aktívvá válik[S9]. Ez adott számot az oxigénhiányos amorf SiO_2 kísérleti ESR spektrumában megfigyelt hiperfinom dublettetről[223]. Ennek a jelenségnek két figyelemre méltó aspektusa van: a delokalizáció mértéke és a delokalizáció iránya. Kiderült, hogy a központi Si atomhoz kapcsolódó heteroatom EN-ával egyenes arányban növekszik a delokalizáció és ami első pillantásra meglepő, hogy nem a nagy EN-ú atom irányába, hanem azzal ellentétes irányban, a Si–Si kötésen keresztül terjed ki a párosítatlan elektron pálya. Ezt illusztrálja a 3.23. ábra.

Szisztematikus ab initio számításokat végeztünk a 3.24. ábrán bemutatott atomi fűrtmodellekre. Ezek a szerkezetek kiterjedt, Si-alapú rendszerek modelljeinek



3.24. ábra. A számításokban használt modell szerkezete. A: a hibahely központi Si atomja; B: szomszédos, telített Si atom.

tekinthetők, és amelyek már elegendően nagyméretűek ahhoz, hogy a megfigyelt delokalizációs jelenséget le tudják írni. Heteroatomként első és második periódusbeli atomokat választottunk: H, C, N, O, F, Si, P és S. A modell általános képlete $(\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n})_2\dot{\text{Si}}\text{Si}(\text{SiH}_3)_3$, ahol $n = 0, 1, 2$, vagy 3 , ahogy az atomok minősége változik C(Si)–től F(Cl, H)–ig. A számításainkban a modell szerkezetének, elektronszerkezetének és hiperfinom sajátosságainak változását vizsgáltuk a heteroatom EN-ának függvényében és meghatároztuk a spintaszítás mechanizmusát.

A modellek szerkezetét teljesen optimalizáltuk és az így kapott hullámfüggvény segítségével vizsgáltuk meg az elektronikus és hiperfinom sajátosságokat. Az alapvető szerkezeti értékeket a 3.10. táblázat foglalja össze, míg néhány kiválasztott elektronikus jellemzőt a 3.11. táblázat. A $3s$ és $3p$ tartalmat és a spinsűrűség értékeket a Mulliken populációs módszerrel számítottuk ki.

A 3.10. táblázatot böngészve a következő megfigyeléseket tehetjük: a gyökcentrum Si atom mindig piramidális szerkezetű, és mind a második, mind a harmadik periódus atomjai esetén a szerkezet a rendszám növekedésével együtt válik csúcs-

3.10. táblázat. A telítetlen Si atom kötéshosszai és kötésszögeinek átlaga a különféle szubsztituens heteroatom esetében.

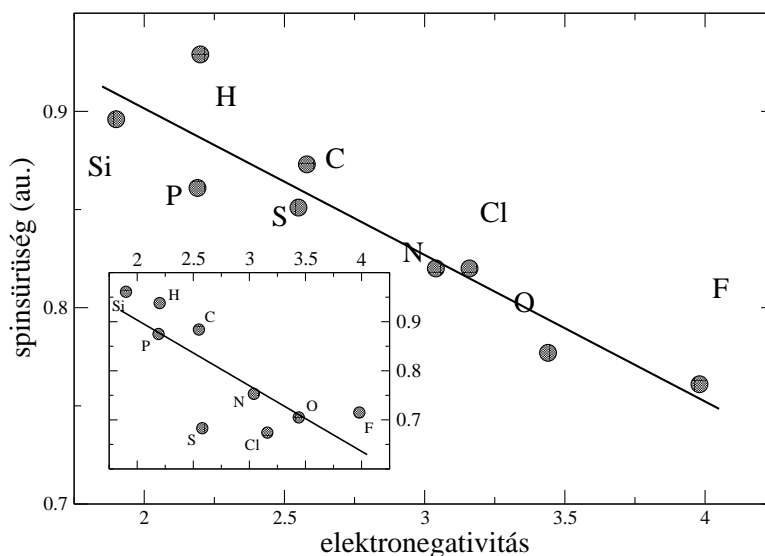
X	Si-X (Å)	Si-Si (Å)	\angle X-Si-X
H	1.487	2.334	112.2°
C	1.917	2.391	117.0°
N	1.753	2.379	112.6°
O	1.643	2.383	108.8°
F	1.611	2.392	107.5°
Si	2.352	2.352	116.7°
P	2.265	2.361	116.8°
S	2.168	2.366	109.5°
Cl	2.091	2.371	108.8°

3.11. táblázat. A modellek néhány fontosabb elektronikus sajátossága: Pauli elektronegativitás (EN), a párosítatlan elektron pályájának relatív s és p tartalma %-ban, spinsűrűség (atomi egységben) a telítetlen (ρ_A) és telített Si atomon (ρ_B), valamint a két Si atom hiperfinom kontakt kölcsönhatási értéke (a_A és a_B Gaussban). A heteroatomokon található spinsűrűség értékeket (ρ_X) szintén feltüntettük.

X	EN	3s	3p	ρ_A	ρ_B	ρ_X	a_A	a_B
H	2.20	27	69	0.938	0.026	0.004	147	6.4
C	2.55	35	62	0.971	-0.010	-0.060	149	17
N	3.04	33	60	0.753	0.088	0.033	192	44
O	3.44	36	61	0.705	0.161	0.036	227	58
F	3.98	40	57	0.715	0.202	0.023	245	52
Si	1.90	26	73	0.976	-0.040	-0.040	82	-3
P	2.19	26	68	0.875	0.003	-0.007	119	10
S	2.58	34	62	0.683	0.078	0.095	191	26
Cl	3.16	44	52	0.674	0.145	0.073	244	34

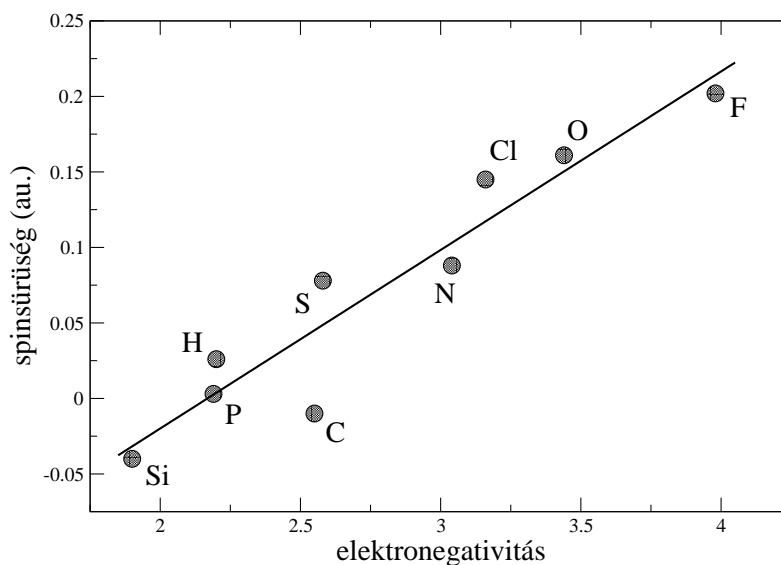
sabbá. Egy perióduson belül a Si-X kötés hossza monotonon csökken, ezzel ellentétesen változik a Si-Si kötés hossza. Az egyetlen eltérés ettől a trendtől a C esetében figyelhető meg, amit a nagyszámú szilícsoport között kialakuló térbeli taszításnak tulajdonítunk.

Míg a Si–X kötések szisztematikus változását megmagyarázhatjuk az atomsugarak figyelembevételével, a többi változást már nem. Ezeknek a jelenségeknek a magyarázatához a kialakuló elektronszerkezetet kell tanulmányozni (3.11. táblázat). A táblázatban található értékeket jelenítik meg szemléletesen a 3.25., 3.26., 3.27 és 3.28. ábrák.



3.25. ábra. A telítetlen Si atomon és a heteroatomon lokalizált spinsűrűség összegének változása a heteratom EN-ának függvényében. Belső ábra: A spinsűrűség a telítetlen Si atomon a heteratom EN-ának függvényében.

A legfigyelemreméltóbb hatás, hogy ha a heteroatom EN-a növekszik, akkor a spinsűrűség a hibahely közelében csökken. Ez a jelenség a naiv kémiai szemlélettel teljesen ellentétes: az elektronegatív atomtól a spin igyekszik minél távolabb kerülni. Ezért is neveztük el a jelenséget *spintasztásnak*. A második megfigyelés, ami szembeötlő, hogy mind a telített, mind pedig a telítetlen Si atomon növekszik a hiperfinom kontakt kölcsönhatás értéke. Ez a tendencia a telített Si atom esetében összhangban van a spintasztás jelenségével, míg a telítetlen atom esetén meglehetősen ellentmondásos. Mindazonáltal, ha figyelembe vesszük, hogy a hiperfinom kontakt kölcsönhatás csak a párosítatlan elektron *s* komponensétől függ, az ellentmondást feloldhatjuk. A 3.28. ábrán és a 3.11. táblázatból láthatjuk a párosítatlan pálya hibridállapotát: ahogy

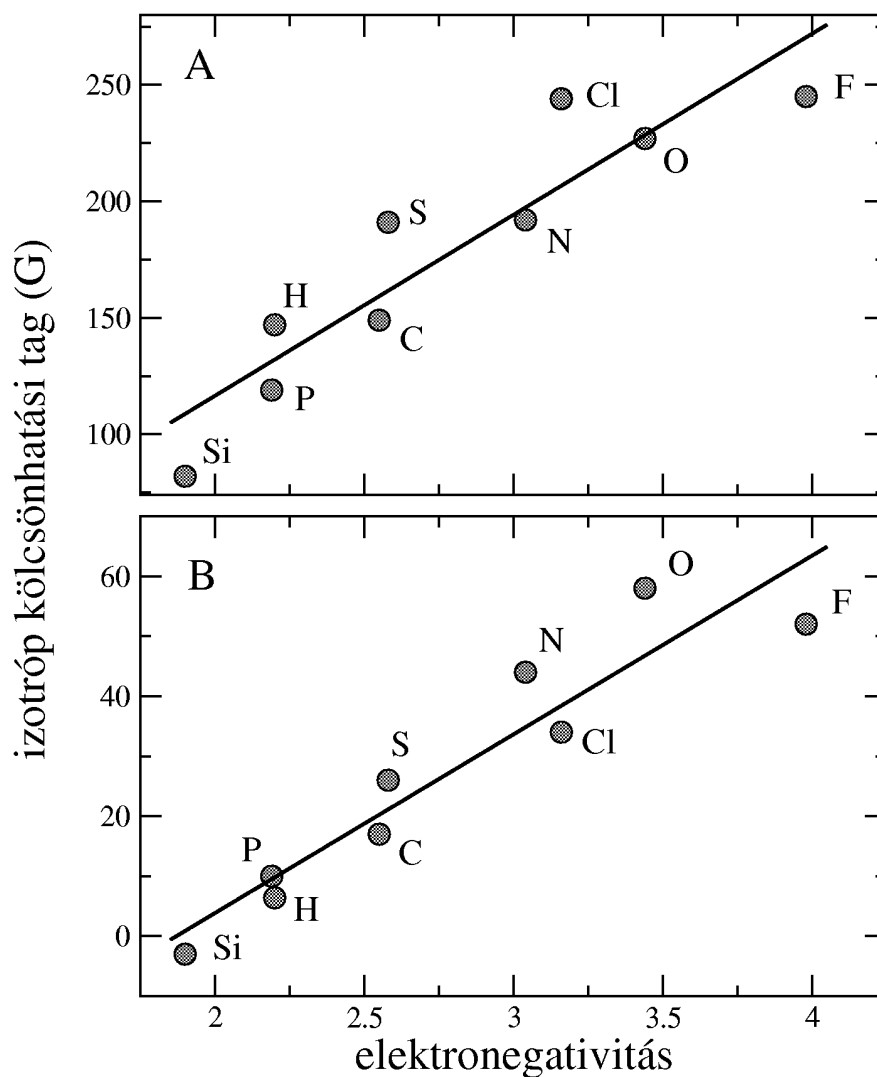


3.26. ábra. Spinsűrűség a szomszédos, telített Si atomon a heteratom EN-ának függvényében.

növekszik a heteroatom EN-a, a párosítatlan pálya s komponense növekszik, míg a p komponense csökken, ami a hiperfinom kölcsönhatás változásából várható is volt. Ennek a mechanizmusát az előző fejezetben már tárgyaltuk, a nagy EN-ú közvetlen szomszéd atom növeli a párosítatlan pálya s karakterét (3.2.2. fejezet). A növekvő s tartalom a telítetlen Si atom kötőszögeiben is tükröződik (3.10. táblázat).

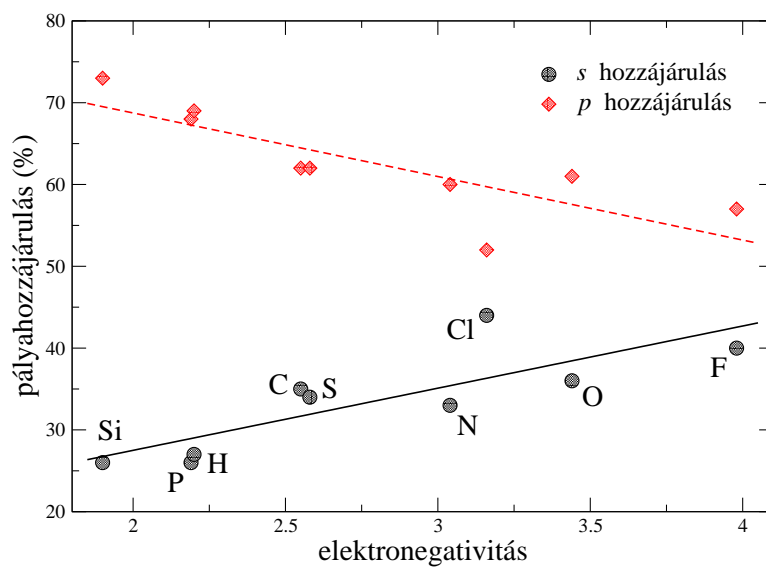
A spintaszítást azonban a hibridállapot változás nem magyarázza meg közvetlenül. A jelenség megértéséhez először vizsgáljuk meg a spinsűrűség viselkedését! A 3.29. ábrán a párosítatlan elektronpálya alakját hasonlítjuk össze a Si és a F heteroatomok esetén. A leglényegesebb különbség, hogy a spinsűrűség jelentősen megnő a $\text{Si}_A\text{-Si}_B$ kötés tengely mentén, ha a heteroatom F, ami a Si-Si kötőpálya és a párosítatlan pálya közötti jelentős kölcsönhatásra utal.

A 3.30. ábrán bemutatjuk azt a kölcsönhatást, amely az észlelt delokalizációért felelős. A spindelokalizáció a $\text{Si}_A\text{-Si}_B$ kötőpálya és a párosítatlan pálya átfedésének a következménye. Ez az átfedés kis EN-ú heteroatomok esetén igen kismértékű, ahogy azt a 3.30a. ábra mutatja. Amikor azonban a szomszédos Si atomok közül egy vagy kettő nagy EN-ú atommal szubsztituálódik, a párosítatlan pályában jelentősen

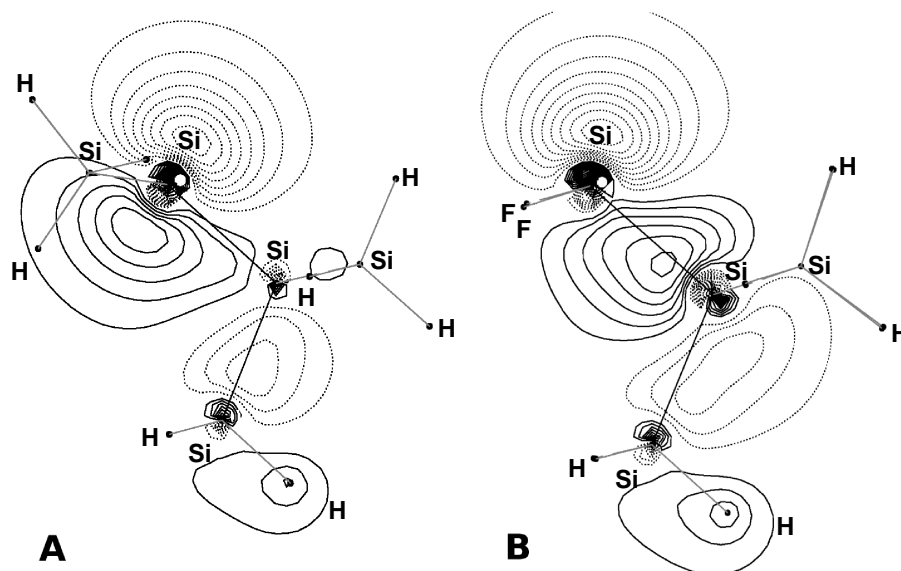


3.27. ábra. A hiperfinom kontakt kölcsönhatás értéke a telítetlen (A) és a szomszédos, telítetlen (B) Si atomon, a heteratom EN-ának függvényében.

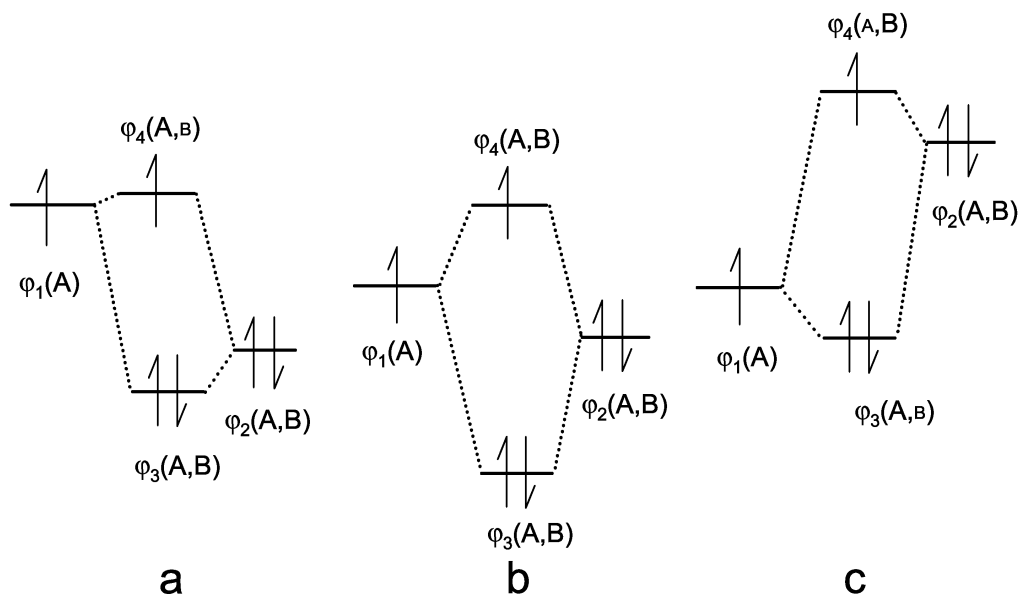
megnő az s komponens aránya (az okokat lásd az előző fejezetben). Mivel a $3s$ pályaenergia alacsonyabb, mint a $3p$ szint, a párosítatlan pálya energiája mélyül és közelebb kerül a $\text{Si}_A\text{--Si}_B$ pálya energiájához. Ezáltal az átfedésük megnő és két új, mindkét Si atomra kiterjedő pálya jön létre (3.30b). Minél nagyobb a helyettesítő atom energiája, annál nagyobb s tartalma lesz a párosítatlan pályának, tehát annál nagyobb lesz az átfedés a Si–Si kötőpályával, ezért annál jobban fog delokalizálódni a párosítatlan pálya.



3.28. ábra. A párosítatlan elektronpályának a telítetlen Si atomból származó 3s és 3p tartalma.



3.29. ábra. Az egyszeresen betöltött molekulapálya (SOMO) kontúrbrája Si (A) és F (B) heteroatomokra. A kontúrok a $\text{Si}_a\text{--Si}_B$ kötés és a párosítatlan pálya tengelye által definiált síkban mutatják a pályát. A kontúrértékeket 0.02 atomi egységenként tüntettük fel.

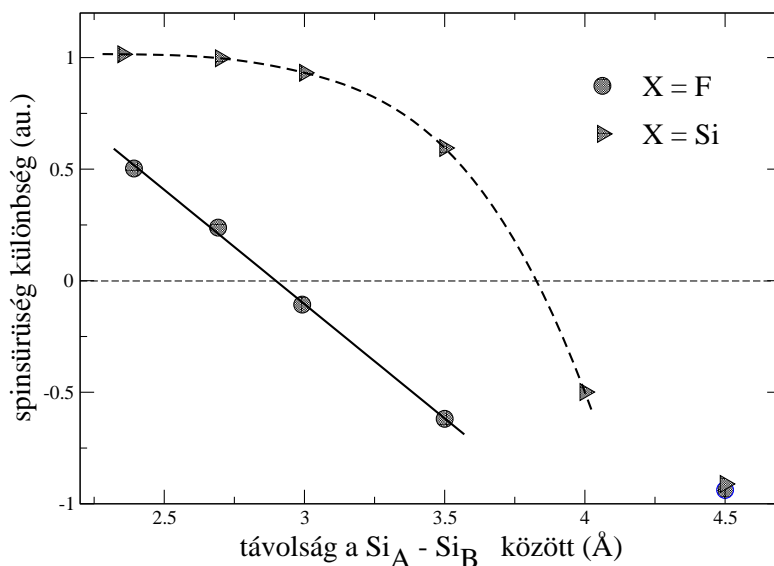


3.30. ábra. Pályák kölcsönhatása, amelyek a spin delokalizációt okozhatják. $\varphi_1(A)$ az eredeti párosítatlan pálya, míg $\varphi_2(A,B)$ a $\text{Si}_A\text{--Si}_B$ kötőpálya. $\varphi_3(A,B)$ és $\varphi_4(A,B)$ a két eredeti pálya átfedésének eredményeképpen kialakuló két új molekulapálya. A betűk mérete azt jelzi, hogy melyik atomon található nagyobb mértékben a pálya. A párosítatlan pálya esetén a nagyobb betű jelzi a több spint. Három esetet illusztrál az ábra: a) gyenge kölcsönhatás, pl. X=Si ; b) erős kölcsönhatás, pl. nagy elektronegativitású heteroatom esetén; c) nagyon nagy spinátadás erősen megnyújtott $\text{Si}_A\text{--Si}_B$ kötés esetén.

Ezzel a mechanizmussal megmagyarázhatók a korábban leírt, de még nem értelmezett jelenségek. A spinsűrűség csökkenése a telítetlen Si atomon a két új pálya mentén lezajló delokalizáció következménye és ugyanezen ok miatt növekszik meg a spinsűrűség a telített Si atomon. A delokalizáció a párosítatlan pályának a telítetlen Si atomból származó s hozzájárulását nem befolyásolja jelentősen, emiatt a hiperfinom kölcsönhatás értéke monoton nő a heteroatom EN-ával. A mechanizmus a $\text{Si}_A\text{--Si}_B$ távolságnak a heteroatom EN-ával való növekedését is megmagyarázza: az eredeti Si–Si kötőpálya helyett egy gyengébb kötő és egy lazítópályából származó elektronsűrűség képezi a kötést. Az EN növekedésével ez a hatás egyre erősebb. Megjegyzem, hogy a spintaszítás akkor is észlelhető, ha a párosítatlan Si atomhoz csupán egy heteroatom kapcsolódik, de akkor a jelenség kevésbé látványos.

Átfedést a párosítatlan pálya és a $\text{Si}_A\text{--Si}_B$ kötés között akkor kapunk, ha relatív energiájuk közel esik egymáshoz. Ezt nem csak nagy EN-ú atomok beépítésével

érhetjük el, hanem azzal is, ha mesterségesen megemeljük a Si–Si kötés energiáját, és így hozzuk a két pálya relatív energiaszintjét közel egymáshoz. Ezt úgy is elérhetjük, ha a Si–Si kötéstávolságot nyújtjuk. Egy ilyen szituációt mutat a 3.30c. ábra. A kötéstávolság változtatásával a teljes spint át lehet vinni az eredetileg telített Si atomra, ezt illusztrálja a 3.31. ábra. A végtelenül nagy Si–Si távolság esetén a teljes spin a $\dot{\text{Si}}(\text{SiH}_3)_3$ gyökön lokalizálódik, míg az $(\text{X}(\text{SiH}_3)_{3-n})_2\text{Si}$ fragmens $^1\text{A}_1$ zárt héjú állapotot vesz fel. Amint az ábrából látszik, függetlenül a heteroatom EN-ától,



3.31. ábra. A Si_A és Si_B atomokon lokalizált spinsűrűség különbsége a Si_A–Si_B kötéstávolság függvényében, X=F és X=Si heteroatomok esetén. Csak a Si_A–Si_B kötéstávolságot változtattuk a számítások során, a többi szabadsági fokot az eredeti egyensúlyi értéken rögzítettük.

a spintaszítás jelenségét észlelhetjük, de más és más Si–Si távolságnál, összhangban azzal, hogy milyen a párosítatlan elektronpálya hibridizációs állapota a heteroatom EN-től függően.

A most tárgyalt spintaszítás jelenséghez köthető kísérleti jeleket oxigénhiányos amorf SiO₂-ben végzett ESR mérések során észlelték[223]. A megfigyelt hiperfinom dublettet az *S* hibahelyhez és a Si≡SiO₂ összetételhez rendelték (lásd 3.2.2. fejezet). Számításaink[S9] szerint amorf környezetben ehhez a hibahely összetételhez jelentős feszültség, és ennek következtében kötésmegnyúlások társulhatnak. Amint a 3.30.

és 3.31. ábrák tükrözik, a Si–Si kötések megnyúlása a spin delokalizáció megerősödéséhez vezet. Valóban, a periodikus modellel számított 202 G érték a telített Si atomon mintegy háromszorosa a fürtszámításokban, teljes optimalizálás után kapott értéknek (77 G)[S9]. A feszültség miatt felerősödött hiperfinom jelek a spintaszítás jelenségét más, az oxigénnél kisebb EN-ú atomokra is észlelhetővé tehetik, mint például N-hiányos amorf Si_3N_4 esetében.

A spintaszítás jelensége természetesen a hibahely és környezetének reaktivására is hatással van. Egyrészt termodinamikailag stabilizálja rendszert, amint ez a 3.30b. ábrából kitűnik. Másrészt, a szétkent spinű hibahely kevésbé aktív reakciópartner, mint amikor a párosítatlan elektron lokalizált pályán található. Bár a delokalizáció gyengíti a Si–Si kötést és spin jelenik meg a telített Si atomon, ez utóbbi szterikusan leárnyékolta külső támadásokkal szemben. Így összességében a hibahely reaktivitása lecsökken. Reakciókinetikai és ESR mérés technikai szempontból ennek az a jelentősége, hogy azoknak a hibahelyeknek, ahol a központi Si atom nagy EN-ú atomokkal koordinálódik, a várható élettartamuk hosszabb.

A következőkben röviden összehasonlítom a spintaszítás mechanizmusát és a szerves kémiában nagy fontosságú hiperkonjugációt. A hiperkonjugáció egy σ -kötés delokalizációja. A σ elektronok leggyakrabban üres p (pl. karbokationok esetén), illetőleg σ^* vagy π^* lazítópályákra delokalizálódnak. Ha a hiperkonjugációban párosítatlan elektron vesz részt, akkor az átfedés akár üres, akár betöltött pályákkal is végbemehet[282]. A hiperkonjugáció rendszerint egy (új) szubsztituenshez köthető, amely valamely hozzárendelhető pályájával közvetlenül részt vesz a delokalizációban. Azaz a hiperkonjugáció által elért kedvezőbb állapot a szubsztituensre kiterjedő delokalizáció következménye. (További részletes tárgyalás található a problémakörrel a [283], [284] és [285] irodalmakban. A most tárgyalt spintaszítás annyiban hasonlít a hiperkonjugációhoz, hogy itt is a delokalizáció hozza a rendszert az energetikailag stabil állapotba, ha heteroatom szubsztituenset vezetünk be a hibahely közvetlen kötési szférájába. Ugyanakkor a spintaszítás esetén a szubsztituens atom és pályái nem vesznek részt a delokalizációban. A delokalizációban csak a heteroatomot nem tartalmazó kötés vesz részt, ami a párosítatlan elektront távolabb viszi a heteroatomtól. A szubsztituens heteroatom hatása közvetett: a delokalizációt azáltal váltja ki, hogy az Si–X kötés hibridállapotát megváltoztatja. Nagyon fontos észrevenni, hogy

ez a jelenség nem függ azoknak az atomoknak a minőségétől, amelyek a szomszédos, telített, a spintaszítás által érintett Si atomhoz kapcsolódnak.

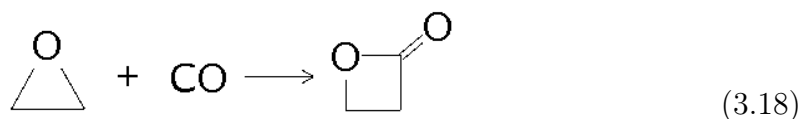
A spintaszítás jelensége számításaink szerint nem csupán Si-alapú anyagokban, hanem más félvezetőkben, szigetelőkben is felléphet. Jelentős spin delokalizációt kaptunk, ha a modelljeink germánium analógjára végzünk számításokat. Ennek alapján úgy látjuk, hogy amorf GeO_2 -ben megfigyelhető lehet az S hibahellyel analóg paramágneses centrum. Ezzel ellentétben, szén analógokban nem találtunk a spintaszításnak megfelelő jelenséget.

3.3. Sokatomos rendszerekben lezajló reakciók dinamikai modellezése

3.3.1. β -lakton katalitikus előállítása epoxidból és szénmonoxidból: dinamikai és statikus számítások

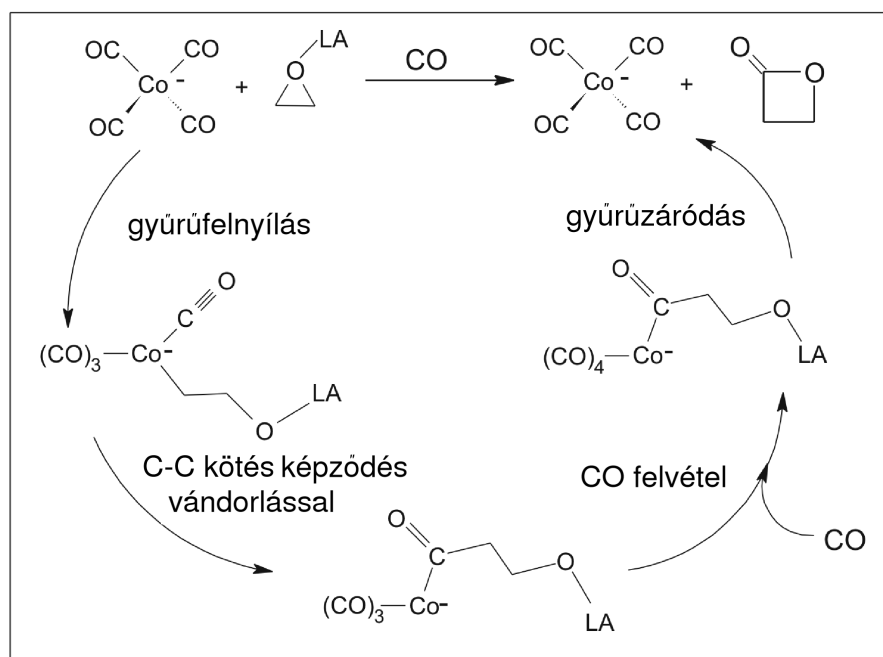
Ez a fejezet a [S12] munka eredményeit tárgyalja. Az alkalmazott szerkezeti és elméleti modell: i) dinamikai szimulációk: nagy periodikus dobozban fürtszámítások, BLYP funkcionál, pszeudopotenciálok, síkhullám bázis; ii) statikus szimulációk: fürtszámítások, BP86/TZVP//BP86/SVP elméleti szint.

β -laktonok katalitikus előállítása egy fontos példája a fémorganikus, homogén, több katalizátoros reakcióknak, amelyek gyakran igen hatékony alternatívái az egykatalizátoros, egymást követő folyamatokat alkalmazó technológiáknak[286]. Maga a reakció a következő egyszerű egyenlettel írható le:



A fenti reakcióegyenlet általánosan, szubsztituált epoxidokra működik, nem csupán az etilén-oxid esetében. β -lakton képződést kobalt-katalizált epoxid karbonilezés során sokszor leírtak[287]. Kísérleteik és számításaik alapján Molnar és munkatársai egy összetett, 4 lépéses mechanizmust javasoltak a reakcióra[288]. A reakcióhoz két katalizátort használtak: $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ -t és különféle Lewis savakat. A számítások során az elemi reakciókat a PES-en keresték. A Molnar csapat javaslatára a mechanizmust dinamikai és statikus kvantumkémiai módszerek együttes alkalmazásával újra megvizsgáltuk. A számításaink során először 350 K hőmérsékletű metadinamikai szimulációkból meghatároztuk a reakciómechanizmust a FES-en, majd az így nyert reakciókoordináta mentén meghatároztuk a reakció potenciálisenergia profilját.

A korábban javasolt 4 lépéses mechanizmust a 3.32. ábra mutatja be. A reakció első lépésében a Lewis sav aktiválja az epoxidmolekulát, amelyet a $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ anion egy nukleofil támadásban felnyit. A második lépésben a Co koordinációs szférájában megtörténik a C–C kötés kialakulása, majd egy CO felvétellel a Co katalizátor újra



3.32. ábra. A β -lakton katalitikus képződésének reakciómechanizmusa [288] szerint. A negatív töltést a kobalt atomnál jelöljük, bár a számításaink szerint erőteljesen delokalizálódik.

ötös koordinációjává válik. Az utolsó lépésben történik meg a gyűrűzáródás és ezzel szimultán a termék disszociációja a katalizátorról és a Lewis savról. A kérdések, amire választ kívántunk kapni a szimulációkból, a következők voltak: ugyanazokat az elemi lépéseket kapjuk-e, mint a korábbi PES számításból; megmarad-e az elemi lépések sorrendje; vannak-e más reakciólépések és más köztitermékek?

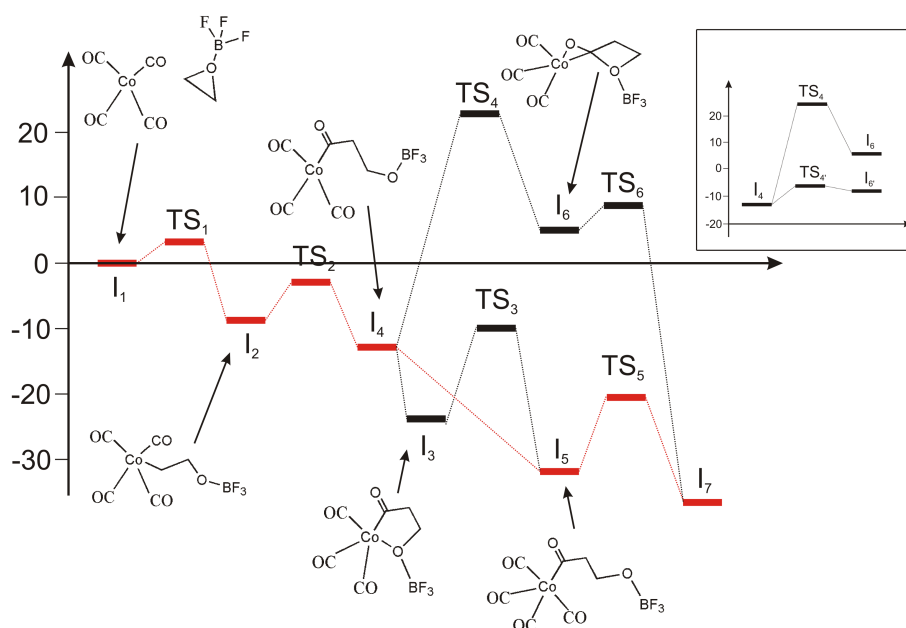
A metadinamikai szimulációk, amennyiben a számítás paramétereit megfelelően választjuk meg, biztosítják, hogy nem csak az elemi reakciókhoz tartozó reakciógátat, hanem az elemi reakciók sorrendjét is megkapjuk. Ennek feltétele, hogy a reakciókoordinátákat, amelyek terében a reakciót vizsgáljuk, megfelelően válasszuk meg, azaz minden, a reakciók szempontjából releváns szabadsági fokot foglaljanak magukban. A szimulációs modellünk most egy periodikus szimulációs doboz, amely tartalmazza a Co(CO)_4^- katalizátort, az epoxidmolekulát, a Lewis savat, amely BF_3 , illetve $\text{B(CH}_3)_3$ volt. A szimulációs doboz, amely minden irányban 15 Å volt, ezenfelül tartalmazott még 5 CO molekulát ami megfelel a kísérletek során alkalmazott CO parciális nyomásnak. Mindazonáltal a modellünk így is igen leegyszerűsített változata a valódi kísérleteknek, amit leggyakrabban áteres oldószerben, folyadékfázisban

végeznek el. Az elemi lépések szimulációjához 4 reakciókoordinátát választottunk, amelyek mindegyike egy-egy kémiai releváns eseményt ír le. A reakciókoordinátáink koordinációs számok voltak: i) a Co centrum koordinációs száma az epoxid szénatomokra számítva; ii) az epoxid szénatomok és a karbonil ligandumok szénatomjai között számított koordinációs szám; iii) az epoxid oxigén atomjának koordinációs száma a karbonil ligandumok szénatomjára; és végül iv) a Co koordinációs száma a szabad CO molekulák szénatomjaival szemben. Ezeknek a koordinátáknak kb. egységnyivel történő megváltozása egy kötés kialakulását, vagy felszakadását jelzi.

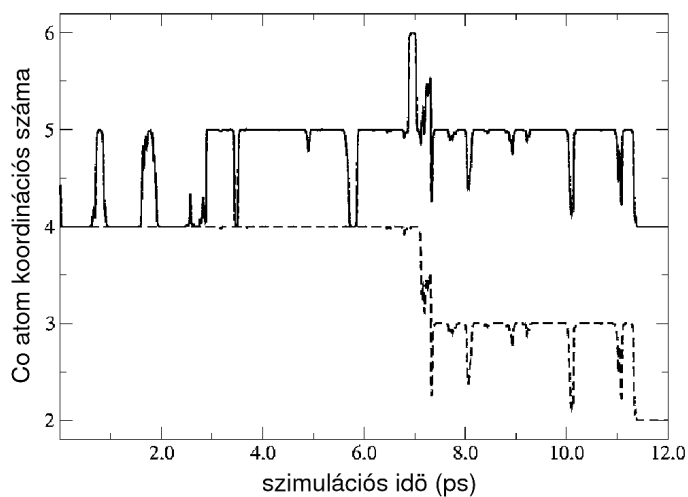
Igen sok metadinamikai szimulációt végeztünk. Első vizsgálatainkat a 4 dimenziós reakciókoordináta térben végeztük. Először szélesebb és nagyobb maximális energiájú Gauss függvényeket használtunk a szabadenergia felület felderítésére, majd kisebbeket a jobb felbontás érdekében. Az eredményeink megmutatták, hogy a négydimenziós reakcióter szétesik két kétdimenziós térre, azaz az első kettő reakciókoordináta változik először, majd csupán ezután a másik kettő. A legpontosabb számításainkat már a két kétdimenziós térben végeztük, ami jelentősen csökkentette a szimulációk időigényét. Az ezekből a szimulációkból kapott köztitermék és átmeneti állapot szerkezeteket aztán teljesen optimalizáltuk és a reakció energiaprofilját meghatároztuk.

A 3.33. ábrán ábráztuk a reakció teljes energiaprofilját. Az I_1 – TS_1 – I_2 – TS_2 – I_4 – I_5 – TS_5 – I_7 útvonal (amelyet piros színnel jelöltünk) az eredeti reakciómechanizmussal egyezik meg. A szimulációk azonban további információkkal szolgáltattak az elemi reakciókról. A 3.34. ábrán bemutatjuk, hogyan változik a Co atom koordinációs sférája egy tipikus szimuláció során. Az ábrán a fontos eseményeket a metadinamikai szimuláció idejével jelezzük⁶. A szimuláció megkezdése után 1 ps-mal megtörténik a felnyíló epoxidgyűrű koordinálódása a Co atomhoz (I_2): ezt jelzi az első csúcs. Egyik szimulációban sem észleltünk CO koordinációt az epoxid koordináció előtt, ami jelzi, hogy ez utóbbinak magasabb lenne az aktiválási energiája. A β -alkoxid ligandum azonban rövid időn belül az egyik karbonil ligandumhoz kötődik (I_4), ami újra négyes koordinációjává teszi a központi Co atomot. Az 1.8 ps környékén a Co atom ideiglenesen újra ötös koordinációjává válik. Ennek az az oka, hogy az előző lépés során kialakult acilcsoport α és β C atomjai egy *side-on* típusú koordináci-

⁶A metadinamikában a szimulációs idő nem valós idő, hanem csupán a szimuláció előrehaladtát jelzi.



3.33. ábra. A számításokból rekonstruált teljes reakciómechanizmus energiaprofilja és a köztitermékek egyensúlyi geometriája. Külön grafikon: az intramolekuláris laktónképződés aktiválási gátja BF_3 és $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ esetén. Az energiaszinteket az I_4 köztitermékhez energiájához viszonyítjuk. A $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ Lewis savra az I_4 köztitermék szerkezetét újra optimalizáltuk.



3.34. ábra. A központi kobaltion koordinációs szférájának változása a szimulációs idő előrehaladtával. Folytonos görbe: a kobalt koordinációs száma az összes szénatomra nézve; szaggatott görbe: a kobalt koordinációs száma az eredeti ligandumok szénatomjaira nézve.

óval telítik a Co atomot. Kb. 3 ps elteltével egy CO molekula koordinálódik a Co atomhoz, így az újra ötös koordinációjúvá válik (**I**₅). Egy rövid időre a Co atom 4-es koordinációjúra változik, de ez az állapot igen rövid élettartamú. Kb. 7 ps után egy CO ligandumcserét figyeltünk meg. A reakció S_{E2} jellege az ábra alapján nyilvánvaló. A laktonképződés ezután zajlik le a Co atomon és a 11. ps elteltével a termék disszociál a katalizátorról (**I**₇). A laktonképződés és disszociáció koncertáló, szimultán folyamat: az észterképződés annyira meggyengíti a Co–C_α kötést, hogy az a nagy térigényű laktongyűrűt többé nem tudja a központ közelében tartani. Így tehát a katalizátort változatlan formában visszanyerjük: bár az egyik eredeti ligandumja lecserélődött egy új CO-ra. Azt is megfigyelhettük, hogy a termék leválása a Co atomról a laktongyűrű stabilizálódásával jár, ezáltal jelentősen meggyengül az O–B kötés és a termék lakton ledobja magáról a másik katalizátort, a Lewis savat.

Egy másik szimulációban azt észleltük, hogy a Lewis savval aktivált oxigén az **I**₄ konfigurációban megtámadja a Co atomot és egy 5-tagú, metalla-oxo-furanil szerkezetű gyűrűt hoz létre (**I**₃). Ez a folyamat spontán és a nem-zérus hőmérsékleten zajló szimuláció következménye, hiszen a reakciókoordinátáink ezt az elemi lépést nem foglalják magukban. Számításaink bizonyították, hogy a gyűrűs forma jelentősen stabilabb a nyílt láncú (**I**₄) formánál, tehát képződése kedvező. A gyűrűképződés egyébként jól mutatja, hogy a Co atomnak az 5-ös koordináció a kedvezőbb. A későbbiekben aztán egy CO koordinációja a furanil gyűrűt felnyitotta és a nyílt láncú **I**₅ forma jött létre.

Az egyik, durvább felbontású szimuláció során egy másfajta reakcióutat észleltünk. Ez amiatt történhetett, hogy a túlságosan kiterjedt Gauss függvények használatakor nem mindig a legkisebb aktiválási energiájú folyamatot kapjuk meg először a több lehetséges elemi reakcióból. Itt is ez történt: a reakció az **I**₄ konfigurációból CO felvétele helyett először a laktonképződés irányába indul és a képződő β-lakton a Co atomon marad (**I**₆). A központi Co atom a képződött laktongyűrű $\eta_{C,O}^2$ koordinációjával stabilizálódik. Ezt követően egy CO támadás a Co atomon vezet a termék laktongyűrű disszociációjához (**I**₇).

A reakció energiaprofilját statikus, lokalizált bázisú kvantumkémiai számításokból állítottuk elő. A stacionárius állapotok azonosításához figyeltük a reakciókoordináták értékeinek változását figyeltük: egy vagy több koordinátának az egyszerű ingadozásokon jóval túlmutató, drasztikus változása jelezte a kémiai átalakulást. A

3.12. táblázat. A 3.33. ábra relatív energiáinak összefoglalása (kcal/mol).

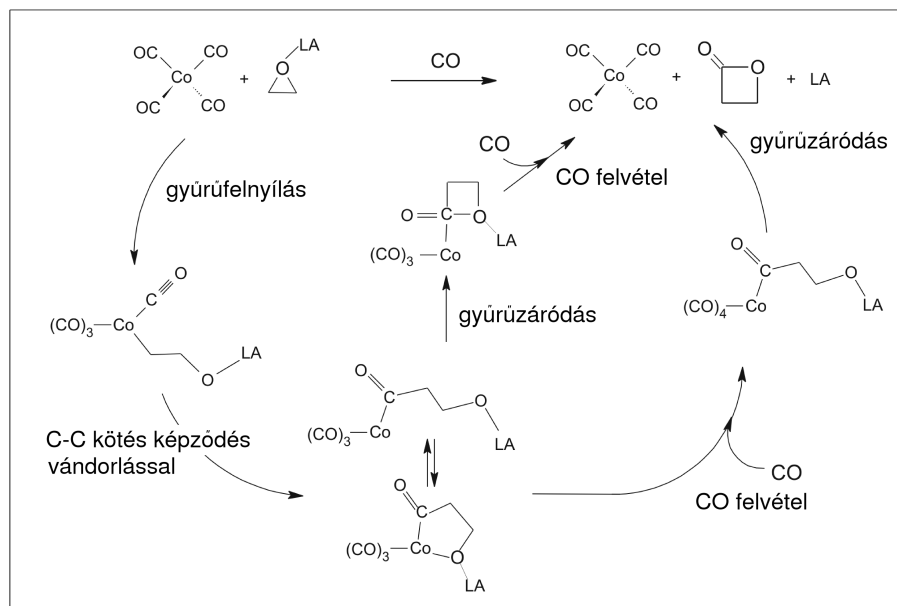
I₁	0	TS₁	+3
I₂	-9	TS₂	-3
I₃	-24	TS₃	-10
I₄	-13	TS₄	+23
I₅	-32	TS_{4'}	-8
I₆	+5	TS₅	-21
I_{6'}	-8	TS₆	+11
I₇	-37		

legfontosabb energiaértékeket a 3.12. táblázat tartalmazza, míg az energiaprofil a már előzőekben említett 3.33. ábrán látható.

A [288] dolgozatban közölt mechanizmust jelzi a 3.33. ábrán a pirossal meghúzott útvonal. Ezt elejétől végig sikerült reprodukálnunk. Emellett azonban új reakcióirányokat is sikerült azonosítanunk. A metalla-aza-furanil szerkezet (**I₃**) jelentős, 10 kcal/mol stabilizációt jelent a nyílt láncú formához (**I₄**) képest. Az energiakülönbség egy, a gyűrűs szerkezet felé erősen eltolódott egyensúlyra utal. Az **I₃** mintegy 13 kcal/mol aktiválási energiát igényelve tud csak egy CO molekulát felvenni, míg a **I₄** reakciógát nélkül képes szénmonoxid felvételére. Az **I₄**–**I₇** reakció nagyenergiájú reakcióútjának az energiaviszonyait is meghatároztuk. Ekkor először a laktonképződés zajlik le a **TS₄** állapoton keresztülhaladva, ahol a Co központ négyes koordinációjú marad. A kapott aktiválási energia nagyon magas: 36 kcal/mol és a reakció maga erősen endoterm (**I₆**–**I₃**= +19 kcal/mol). Ez az eredmény teljesen összhangban van korábbi megfigyelésekkel[288]: A BF₃ molekula egyike azoknak a Lewis savaknak, amelyek a gyűrűzáródás gátját emelik. A Lewis acid erőssége alapvetően meghatározza a laktonképződés aktiválási energiáját, ugyanakkor a Co atomon lezajló reakciókra nincsen közvetlen hatással. Másszóval a szóbanforgó két elemi lépés (a gyűrűzáródás és a CO felvétel) közül csak a gyűrűzáródást befolyásolja. A korábbi számítások azt mutatták, hogy lágyabb Lewis savak (Al(iPrO)₃ vagy B(CH₃)₃) esetén a laktongyűrű képződés aktiválási energiája sokkal alacsonyabb. Ezek a tények azt jelzik, hogy a kapott magas gát csökkenthető, amennyiben a Lewis sav keménységét változtatjuk. B(CH₃)₃ Lewis savval újra kiszámolva a gyűrűzáródási lépés akti-

válási energiáját valóban a sokkal alacsonyabb 6 kcal/mol értéket és a $\text{TS}_{4'}$ átmeneti állapotot (3.33. ábra, kis grafikon) kaptuk. Az eredeti $\text{I}_1\text{--TS}_1\text{--I}_2\text{--TS}_2\text{--I}_4\text{--I}_5\text{--TS}_5\text{--I}_7$ reakcióút során a $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ Lewis savval az egyes elemi lépések 2–6.5 kcal/mol aktiválási energiát igényelnek[288]. Tehát a TS_4 gátra nyert 6 kcal/mol aktiválási energia azt jelenti, hogy a $\text{I}_4\text{--TS}_4\text{--I}_6\text{--TS}_6\text{--I}_7$ útvonal egy valódi alternatívát jelent az eredeti reakciómechanizmussal szemben. A gát még az $\text{I}_3\text{--TS}_3\text{--I}_5$ elemi lépés gátjánál is alacsonyabb. Másként megfogalmazva, a Lewis sav természetétől függően a laktongyűrű képződése és a CO felvétel lépések felcserélődnek. A mechanizmus zárólépése a Co katalizátor CO felvétele és a termék lakton disszociációja a Co atomról. Ennek az aktiválási energia szükséglete 5 kcal/mol és a végtermékek kialakulása igen exoterm folyamat, összhangban azzal a ténnyel, hogy BF_3 Lewis savval ez az alternatív mechanizmus nagy energiájú köztitermékeken megy keresztül.

Összefoglalóan tehát a szimulációk alapján sikerült a korábban javasolt mechanizmust egy metalla-furanil gyűrű képződésével és egy alternatív reakcióúttal kibővíteni. Megmutattuk, hogy az alternatív út gyűrűzáródás és CO felvétel lépéseinek sorrendje a Lewis sav lágyságától függően válik kedvezőbbé az eredeti, fordított sorrendű mechanizmushoz képest. Az új reakciómechanizmus sémát a 3.35. ábra tartalmazza.



3.35. ábra. A β -lakton katalitikus képződésének kibővített reakciómechanizmusa.

3.3.2. Enol–oxo tautomerizáció protolitikus oldószerben

Ebben a fejezetben a [S13] munka eredményeit foglalom össze. Az alkalmazott szerkezeti és elméleti modell: periodikus számítások, BLYP funkcionál, pseudopotenciál, síkhullám bázis.

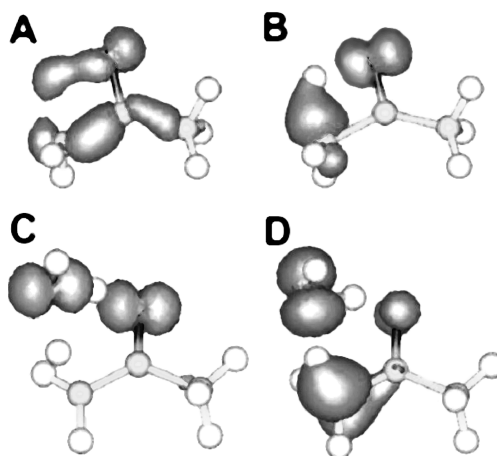
A tautomer egyensúlyok alapvető szerepet játszanak számos szerves és biokémiai reakcióban, például cukrok, aminosavak és nukleotidok biokémiai átalakulási folyamataiban. Maga a tautomeria formálisan egy belső átrendeződés, amely protonvándorlással és egy kettős kötés átrendeződéssel jár. Tautomer átalakulások például a keto–enol, énamin–imin, acinitro–nitro, nitrozo–oxim, vagy az amid–iminol átrendeződés[289]. Számtalan szerves reakció lényeges mozzanata egy tautomer egyensúly. Így nyilvánvaló, hogy egy adott tautomerizáció részletes ismerete alapvető a teljes folyamat leírásához. Az aceton egyike azoknak a vegyületeknek, amelyek reakcióiban igen gyakran jut alapvető szerephez az enol–oxo tautomeria. A kísérleti adatok nyilvánvalóvá teszik, hogy a termodinamikailag stabil forma az oxo forma: a mért entalpiakülönbség a 12–14 kcal/mol tartományba esik gáz és oldatfázisban is[290–292]. Természetesen a keto–enol egyensúly is szinte teljesen a keto forma felé van eltolódva (a keto/enol arány $\sim 10^{11}$ ([293, 294])). A jelenlévő igen parányi mennyiségű enol forma mégis elengedhetetlen a halogénezési, kondenzációs, vagy C–C kapcsolási reakciókban. Így az enolizációs gát alapvetően befolyásolhatja ezeknek a reakcióknak a sebességét.

Az acetonenolizálódás aktivációs gátját oldatfázisban mérték[290, 294–298]. A mérések aktív oldószerrésztvételt mutattak ki, és az eredmények alapján többféle reakciómechanizmust javasoltak. Semleges oldat esetén a következő mechanizmusokat állították fel: szén deprotonálódás, majd oxocsoport protonálódás; oxocsoport protonálódás, majd szén deprotonálódás; koncertáló deprotonálódás–protonálódás. Mindazonáltal a kísérleti adatokat nem lehet egyértelműen egyik, vagy másik mechanizmushoz rendelni[295]. A tautomerizáció mechanizmusát elméleti úton is próbálták felderíteni[299–302]. A gázfázisú intramolekuláris oxo \rightarrow enol tautomerizációra MP2 módszerrel 69.2 kcal/mol aktiválási energiát kaptak, míg a vízkatalizált folyamatra 43.1 kcal/mol értéket[300]. A mi korábbi számításaink a gázfázisú tautomerizáció aktiválási szabadenergiájára 57.6 kcal/mol értéket adtak[6], sűrűségfunkcionál elméletet, BLYP funkcionált és síkhullámbázist használva. Az oldatfázis modellezése

azonban nem egyszerű feladat. Korábbi tanulmányok csupán egy, vagy néhány vízmolekulát használtak a víz környezet hatásainak figyelembevételéhez[300–302], ami nem feltétlenül elegendő, különösen akkor nem, ha a víz különleges, hidrogénhíd kötéses hálójának fontos szerepe van a reakciómechanizmusban.

Mi ebben a tanulmányban az acetonelemző molekula semleges vizes oldatban lejátszódó enol–oxo tautomerizációját vizsgáltuk. A vízmolekulák katalitikus hatásának megértéséhez a gázfázisú intramolekuláris mechanizmust is megvizsgáltuk és összehasonlítottuk az oldatbeli eredményekkel. A jelen acetonelemző–víz rendszer egyszerűségénél fogva kiindulási modellje más, OH csoportot tartalmazó, protikus oldószerekben lejátszódó enol–oxo tautomerizációknak. A tautomerizáció oldószerben nem egyszerű intramolekuláris átrendeződés, hanem bizonyítottan oldószer részvétel mellett lezajló intermolekuláris átalakulás. Az oldószer (jelen esetben víz) közreműködése sokféle módon történhet meg, és ezeket a lehetőségeket a szerkezeti modellekben és a számításokban figyelembe kell vennünk. Míg korábbi munkákban az oldószer jelenlétét csupán néhány molekula hozzáadásával modellezték[300–302], mi jóval több (28 vízmolekula, periodikus modell) oldószert veszünk a szimulációk során figyelembe. A metadinamikai módszer alkalmazásával pedig a rendszer megbízhatóan fel tudja deríteni a választott általános koordináták terében a reakciók szabadenergiafelületét.

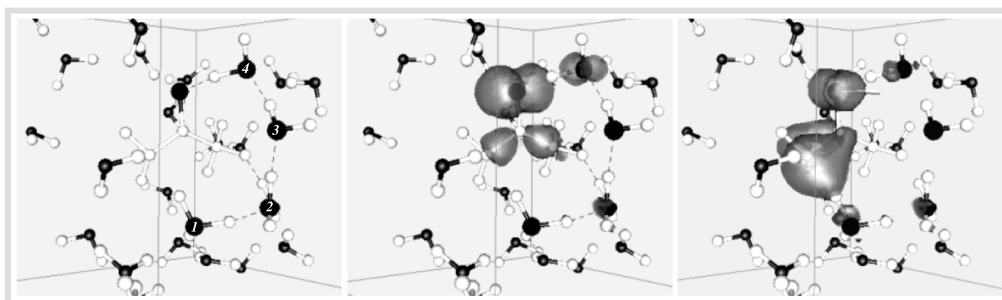
A gázfázisú intramolekuláris oxo–enol tautomerizáció szimulációjáról már írtunk és az aktiválási szabadenergiáját már megadtuk a 3.1.4. fejezetben (57.7 kcal/mol). A reakció egyetlen elemi lépésből áll, az egyik metilcsoportról egy proton átugrik az oxocsoportra. Ezt a mechanizmust most összevetjük az oldószer részvétellel lezajló mechanizmussal. Először egy darab vízmolekula jelenlétében szimuláltuk a reakciót. A metadinamikai szimulációhoz két koordinációs számt választottunk, mint reakciókoordinátát: a vízmolekula oxigénatomját az egyik metilcsoport hidrogénjeire nézve, és az oxocsoport oxigénatomját a vízmolekula hidrogénjeivel szemben. Tehát a reakciókoordináták expliciten tartalmazzák az intermolekuláris mechanizmust. A szimulációk alapján ez a reakció kétlépéses: először a metilcsoportnak kell átadnia egy protont a szomszédos vízmolekulának, majd közvetlenül ezután a vízmolekula egy másik protonját átadja az oxocsoport oxigénatomjának. A kapott aktiválási energiáját 46.1 kcal/mol. Az aktiválási energiáját jelentős csökkenése már egyetlen vízmolekula jelenlétében is figyelemreméltó. A vízmolekula szerepét ebben könnyen megérthetjük, ha megvizsgáljuk az elektronszerkezeti különbségeket a két



3.36. ábra. A legmagasabb betöltött pályák acetone intra- és intermolekuláris oxo-enol átrendeződésének átmeneti állapotában: A) az intramolekuláris átalakulás TS-ének HOMO-1 pályája. B) az intramolekuláris átalakulás TS-ének HOMO pályája. C) az intermolekuláris átalakulás TS-ének HOMO-1 pályája. D) az intermolekuláris átalakulás TS-ének HOMO pályája.

mechanizmus átmeneti állapotában. Ebben a 3.36. ábra tanulmányozása segít. A szembeötlő különbség oka az, hogy a résztvevő metilcsoport az acetone molekula 3 C atomjának síkjához képest eltérően orientálódik az átmeneti állapotokban: vízmolekula jelenlétében nincs a molekula 3 C atomjának síkjában ennek a metilcsoportnak hidrogénje, míg az intramolekuláris mechanizmus esetén ez szükségszerű, hiszen így tudja a vándorló hidrogénion a legrövidebb utat megtenni. Az intermolekuláris mechanizmusban a metilcsoport orientációja viszont lehetővé teszi, hogy a kettős kötés kialakulása már az átmeneti állapotban megkezdődhessen, így ez kedvezőbbé teszi az átmeneti állapotot, lejjebb szállítva a reakciógátat. Ezzel szemben az intramolekuláris mechanizmus esetén a kettős kötés kialakulása csak az átmeneti állapot után indulhat meg, így annak az átmeneti állapotra még nem lesz hatása.

A reakció sokkal életszerűbb modellje, amikor az acetone oldatot periodikus folyadékmodellként kezeljük. Ehhez 28 vízmolekula és egy acetone molekula került egy olyan méretű periodikus dobozba, amelyet a rendszer makroszkópikus sűrűsége határozott meg[S13]. Többféle reakciókoordináta-választással is ugyanahhoz a reakció-mechanizmushoz jutottunk: ezek közül a legáltalánosabb koordináták a vízmolekulák oxigénjeinek átlagos koordinációs száma az acetone metilcsoportjának hidrogénjeivel szemben, és az oxocsoport oxigénatomjának koordinációs száma a vízmolekulák



3.37. ábra. Bal oldali panel: a kialakuló hidrogénhíd kötési lánc a reakció átmeneti állapotában. A szénatom deprotonációja már lezajlott, és a H_3O^+ ion képződés megtörtént. A számozott molekulák vesznek részt a protonláncban. Középső és jobb panel: HOMO-1 és HOMO pályák az átmeneti állapotban.

összes hidrogénjével szemben. A reakciómechanizmus ismét kétlépéses, melyben az oldószermolekulák együttesen vesznek részt: egy hidrogénhíd kötési láncon keresztül, a Grotthus mechanizmus[303, 304] szerint adódik át a proton a szénatomról az oxigénatomig (3.37. ábra bal oldali panel). A szimuláció során a protonvándorlás a kialakuló láncon keresztül kb. 200 fs alatt zajlik le. A reakció aktiválási szabadenergiája 38.5 kcal/mol-nak adódott, jelentősen alacsonyabb, mint a gázfázisú intra-, vagy intermolekuláris mechanizmusa. Az átmeneti állapot szerkezetéből és a legmagasabb betöltött pályák alakjából nyilvánvaló, hogy a résztvevő oldószermolekulák ugyanolyan módon gyorsítják meg az átalakulást, mint a gázfázisú intermolekuláris mechanizmus esetében: a metilcsoport kedvező orientációja lehetővé teszi a reakció átmeneti állapotában a részleges kettős kötés kialakulását azáltal, hogy a szénatom nemkötővé váló pályája át tud fedni az oxocsoport lazító π^* pályájával. Ezenkívül (bár nem számszerűsítettük), az oldószermolekulák által biztosított szolvátburok minden bizonnyal stabilizálja a töltésszétválást az átmeneti állapotban. A reakció sebességmeghatározó lépése ismét a szénatom deprotonálódása. A következő alapvető eseményeket tudtuk azonosítani a szimulációkból: A szénatom deprotonálódása nyomán kialakul a H_3O^+ ion és ezzel egyidőben a szomszédos oldószermolekulák rendeződnek. A protonvándorlás megkezdődik. A kialakuló $[\text{CH}_2\text{COCH}_3]^-$ anionon belül a negatív töltés a kettős kötés átrendeződéssel az oxigénatom felé tolódik el, aminek a következtében egy nagyon erős bázisból (karbanion) egy jóval gyengébb bázis képződik (enolat). A negatív ion átrendeződése meggyorsítja a protondiffúziót

és a tautomer átalakulás befejeződik. A számítások tehát alátámasztják azt a kísérleti megfigyelést, hogy az acetone enolizációjában a kinetikai szűk keresztmetszet a szénatom deprotonálódása. A kapott reakciómechanizmus teljesen összhangban van a protolitikus oldószerekben végbemenő protonvándorlási folyamatok elfogadott mechanizmussal. Az aktív oldószerrészvétel a reakcióban drasztikusan, mintegy 20 kcal/mol energiával csökkenti a reakció gátját az intramolekuláris átalakulás gátjához képest.

3.4. Szilárd felületen lejátszódó jelenségek vizsgálata

3.4.1. Ródium és palládium atomok adszorpciója és reaktivitása MgO hordozón

Ez a fejezet a [S14] tanulmány eredményeit mutatja be. Az alkalmazott szerkezeti és elméleti modell: periodikus számítások, SVWN (szerkezet optimalizálás), BLYP (tulajdonságok számítása) funkcionálok, törzselektronok pályái rögzítettek, DNP lokalizált Slater típusú bázis.

Ebben a munkában Pd illetve Rh atomok és MgO hordozó (001) felülete között kialakuló kölcsönhatást vizsgáltuk, valamint azt, hogy a hordozón lejátszódó adszorpció hogyan befolyásolja a fémek kémiai aktivitását. Az átmenetifém katalizátorok és oxid hordozóik közötti kölcsönhatás ismerete elengedhetetlen a katalizátor működésének pontos megértéséhez. Nagyobb fémfürtök esetén ez a kölcsönhatás kísérletileg vizsgálható [305–309], ugyanakkor kisebbek esetén már nehezen tehető meg a kísérleteknek és a részecskék összeállításának inkompatibilis időskálája miatt. Ugyanakkor elméleti úton sok fontos információhoz hozzájuthatunk. A fématomok aggregátumainak jól ismert sajátossága, hogy tulajdonságaik nagyon erősen függenek a részecskemérettől. Mi a vizsgálataink céljából fématomok viselkedésének megértését tűztük ki, amely az adott fém–hordozó rendszer sajátosságainak megértéséhez a kiindulási pont. A Pd és Rh egyébként a különböző de-NO_x és háromutas katalizátorok⁷ két igen aktív és szinte elengedhetetlen komponense. Így ez a szempont is fontossá teszi viselkedésük tüzetes vizsgálatát és megértését.

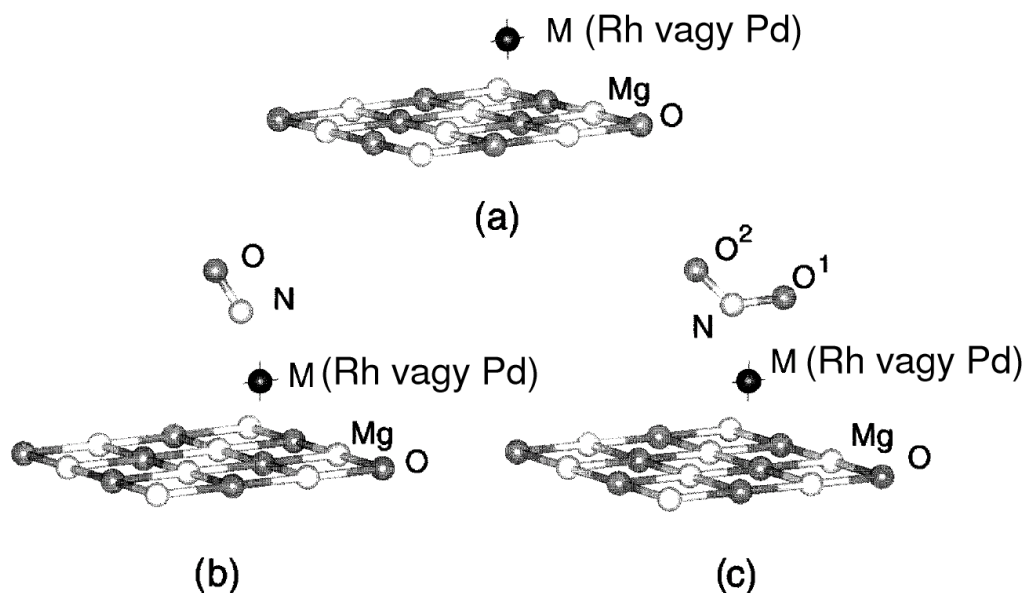
A számítások elvégzésekor még viszonylag kevés munka foglalkozott MgO-on adszorbeálódott átmenetifém atomok tulajdonságainak vizsgálatával [310–318]. Azóta további vizsgálatok is követték ezeket [319–322] és a legfontosabb tanulságuk az volt, hogy a különböző fématomok csoportokba sorolhatók az oxidhordozóval való kölcsönhatásuk alapján. A Pd azok közé tartozik, amelyek erős kölcsönhatást alakítanak ki a hordozó oxid helyeivel. Egyébként a későbbi munkákban már arra is hangsúlyt helyeztek, hogy a hordozó hibahelyeinek aktivitását is számításba vegyék – egy olyan faktort, amit mi a munka elvégzésekor még a számítási kapacitás szerényebb volta miatt nem tudtunk megtenni.

⁷NO_x-et redukáló, illetve CO-ot és szénhidrogéneket oxidáló katalizátor

A munkánk célja az volt, hogy meghatározzuk a Pd és Rh atomok optimális helyzetét MgO (001) hordozófelületen, valamint az adszorbeált fématomok kémiai sajátosságait. Ez utóbbihoz azt a stratégiát választottuk, hogy tesztmolekulák: NO és NO₂ adszorpcióját vizsgáltuk, és az adszorbeált molekulák sajátosságaiból következtettünk vissza a reaktivításra.

A számításokat periodikus modelleken végeztük. Több tesztszámítást végeztünk különböző modelleken, melyek közül végeredményeinkhez a 3.38. ábrán láthatóakat használtuk. A periodikus modell egy 2×2 felületű MgO réteget tartalmaz, és cellánként egy adszorbeálódó fématomot. Az MgO rétegek között 30 Å távolság van, ami elegendő az elektrosztatikus kölcsönhatások lecsengéséhez. Tesztszámításokkal megvizsgáltuk az MgO réteg vastagságának szerepét és azt találtuk, hogy a fématomok adszorpciós sajátosságainak vizsgálatához egy MgO réteg elegendő. Mindazonáltal ez valószínűleg szerencsés, kölcsönös hibakioltásoknak köszönhető, általánosságban adszorpció vizsgálatakor ez nem igaz.

Szerkezeti optimalizálás segítségével kerestük az MgO (001) felületen a fématomok legkedvezőbb adszorpciós helyét. Az optimalizáció kiindulási helyzeteként eny-



3.38. ábra. A szimulációs modell: a) fémadszorpció MgO (001) felületen; b) NO adszorpció a hordozón kötött fématomon; c) NO₂ adszorpció a hordozón kötött fématomon.

3.13. táblázat. Rh és Pd (M) adszorpciója MgO (001) felületen: az adszorpció sajátosságai (kötéshosszak Å-ben, kötésszögek fokban, adszorpciós energiák kcal/mol-ban).

	Rh	Pd
$d(\text{M}-\text{O}_{\text{felsz}})$	2.088	2.063
$\alpha(\text{MO}_{\text{felsz}} \mathbf{n}_{\text{felsz}})$	17.8	3.6
E_{ads}	42.0	18.7

hén aszimmetrikus O feletti, Mg feletti és hídpozíciókat választottunk. Az adszorpció szerkezeti és energetikai adatait a 3.13. táblázat foglalja össze. Mindkét atom számára az oxidion feletti elhelyezkedés a legkedvezőbb: a Pd–O kötés majdnem teljesen merőleges az MgO felület síkjára, ugyanakkor a Rh–O kötés már 18 fokkal kihajlik a merőlegetől. A Mg ionok feletti adszorpció igen kedvezőtlennek bizonyult. Megjegyzem azonban, hogy a kedvező helyzetek közelében a PES igen lapos, pár fok eltérés igen kis adszorpciós energia eltérést okoz. A Rh atom kissé hosszabb fém–oxid kötést alkot, ami megfelel az atomsugarak közti különbségnek. Az adszorpciós energiák jelentősen különböznek: a Rh atom adszorpciója jóval kedvezőbb, mint a Pd atomé, mintegy 23 kcal/mol-lal. Hogy ezt megérthessük, megvizsgáltuk, hogy az adszorpció milyen elektronszerkezeti változások következménye. A fém–oxigén kötés legnagyobb részt az O $2p$ és a fématom $4d$ pályáinak átfedése révén jön létre. A Mulliken populációs analízis azt mutatta, hogy mindkét fématom kötésében a gerjesztett állapotoknak fontos szerepe van. A Rh alapállapota ugyanis $4d^8 5s^1$, míg a Pd-é $4d^{10} 5s^0$. A kötésben lévő atomok $4d$ pályájának betöltöttsége jelentősen különbözik az alapállapotétól: 8.72 a Rh-ra és 9.66 a Pd-ra. Ez a hibridizáció arra utal, hogy a fématomban részleges gerjesztődés játszódott le az adszorpció során. Ha összevetjük a fématomok első gerjesztési energiáját: Rh-ra a kísérleti[323]: 6.00 kcal/mol, a számított: 7.84 kcal/mol a $[4d^8 5s^1] \rightarrow [4d^9 5s^0]$ folyamatra; Pd-ra: a kísérleti[323]: 40.12 kcal/mol, a számított: 21.91 kcal/mol a $[4d^{10} 5s^0] \rightarrow [4d^9 5s^1]$ folyamatra), világossá válik, hogy a Pd jóval nagyobb gerjesztési energiája a kialakuló kötés miatt felszabaduló energia jóval nagyobb részét nyeli el.

Az NO és NO₂ molekulák adszorpciójának vizsgálata kettős célt szolgált. Egyrészt az adszorbeálódó fématomok kémiai sajátosságairól nyerhetünk ismereteket, másrészt az eredményeinket a katalitikus de-NO_x folyamatok kontextusába is he-

3.14. táblázat. NO és NO₂ molekulák adszorpciója hordozós Rh és Pd atomokon: az adszorpció sajátosságai (kötéshosszak Å-ben, kötésszögek fokban, adszorpciós energiák kcal/mol-ban).

	Rh	Pd	eredeti
NO			
d(Me–N)	1.732	1.880	
d(Me–O _{felsz})	2.005	2.116	
$\alpha(\text{MO}_{\text{felsz}} \mathbf{n}_{\text{felsz}})$	1.6	3.4	
d(N–O)	1.159	1.172	1.169
$\alpha(\text{O–N–Me})$	162.8	134.9	
$\alpha(\text{N–Me–O}_{\text{felsz}})$	165.9	171.8	
E _{ads}	86.7	33.4	
NO ₂			
d(Me–N)	1.879	1.961	
d(Me–O _{felsz})	2.136	2.099	
$\alpha(\text{MO}_{\text{felsz}} \mathbf{n}_{\text{felsz}})$	10.2	4.8	
d(N–O ¹)	1.269	1.230	1.201
d(N–O ²)	1.202	1.211	1.201
$\alpha(\text{O–N–O})$	127.9	125.2	133.2
$\alpha(\text{O}^1\text{–N–Me})$	87.0	107.0	
$\alpha(\text{N–Me–O}_{\text{felsz}})$	175.8	179.4	
E _{ads}	59.7	33.0	

lyezhetjük. Mindkét molekula esetén a nitrogén-oxid és fématom szabadsági fokait relaxáltattuk, míg a MgO felület atomjainak helyzetét rögzítettük. A 3.14. táblázat foglalja össze az NO és NO₂ adszorpciójának legfontosabb számított adatait. Az egyensúlyi adszorbeált NO szerkezetet a 3.38b. ábra mutatja. A molekula mintegy 0.15 Å-mal hosszabb kötést képez a Pd-mal, mint a Rh-mal, és ez pontosan ellentétes azzal, amit az atomméretekből következtetnénk. Ez arra utal, hogy az adszorbeált Rh jóval erősebb kötést alkot az NO-val, mint a Pd. Valóban, a kötési energiák közötti jelentős különbség szintén erre utal. Az NO megkötés eredményeképp a Rh atom még kissé közelebb is került a felülethez, míg a Pd atom eltávolodott attól (v.ö. a 3.13. és 3.14. táblázatokat). Mindkét fém-oxid kötés iránya közelebb került a felület normálisához, a bezárt szög most már mindkét esetben kisebb, mint 3.5 fok. A fém-nitrogén kötés kialakulása az NO molekula kötéshosszát a Rh esetében kissé megrövidítette, míg a Pd esetében igen-igen kismértékben (0.003 Å-mel) megnyúj-

totta. A számított kötősszögek alapján a Pd esetén az adszorpció jóval behajlottabb szerkezetet ad, mint a Rh esetén. A szerkezeti változások ismét elektronszerkezeti különbségekre vezethetők vissza: a Rh atom, még a hordozóval való kölcsönhatás után is számottevően képes a d héjára elektront befogadni, míg a Pd jóval kevésbé. A hordozó szerepére akkor is következtetni tudunk, ha összehasonlítjuk az adszorpció eredményeképpen az adszorbeátum szerkezetében bekövetkezett változást a hordozós atomokon illetve gázfázisú atomokon lezajló adszorpciók esetében. A gázfázisú Rh–NO és Pd–NO molekulákban az N–O kötőshossz megnőtt a szabad NO molekulában számított kötőshosszhoz képest (1.190 Å a Rh és 1.187 Å a Pd esetén). Másszóval, mindkét fématom (hordozó nélkül) erősen aktiválta az NO molekulát. Az NO molekula és a fématom kölcsönhatásának két eleme, a σ és a π kölcsönhatás együttesen alakítja ki az adszorpció geometriáját. Ez a jól ismert Bagus féle modell[324], ami az eredeti Blyholder féle magyarázatot[325] váltotta fel. Eszerint a vonzó π és a taszító σ kölcsönhatás versengése alakítja ki az adszorpció erősségét. Az NO $2\pi^*$ pályái közül az egyik egy párosítatlan elektronnal rendelkezik. Az elektronsűrűség csökkenése ezen a pályán az NO kötés erősödésével, rövidülésével jár. A hordozós Rh atom esetén erről a pályáról átkerülhet töltés a fématomra, de a Pd esetén már nem, mivel itt a $4d$ héj szinte teljesen betöltött. A hordozó nélküli fématomok esetében viszont a fématomról került elektron az NO lazítópályájára, amit az erősen megnyúlt N–O kötőshossz mutat. Az adszorpció esetén a hordozós fématomról történő elektronátadásra két lehetőség áll rendelkezésre: a hordozó felület felé, vagy az adszorbeált molekula felé, és a jelen esetben a felület irányába lezajló elektronátadás a kedvezőbb. Ugyanakkor fontos aláhúzni, hogy mindkét hordozós fématom erősen kationossá válik, amit az eltérő NO kötőshosszak jól mutatnak. A σ pályák taszítása mindkét fémnél számottevő, amit az Me–N–O szög behajlása hatékonyan tud csökkenteni: a Pd magasabb betöltöttsége ehhez jóval nagyobb mértékű hajlítást kíván. A kisebb π vonzó és erősebb σ taszító kölcsönhatás együttesen a Pd esetén jóval alacsonyabb adszorpciós energiát eredményez.

Az NO₂ adszorpció esetén a molekula egy $\eta_{N,O}^2$ adszorbeált orientációt vesz fel mindkét fém esetén. A Me–N kölcsönhatás mindkét esetben erősebb, mint a Me–O(N), különösen a Pd esetén, ahol a Pd–O¹ távolság 2.602 Å, míg a Rh esetén a Rh–O¹ távolság 2.211 Å. A fém–nitrogén kötés ismét a Pd esetén hosszabb. E kötés hossza mindkét esetben meghaladja a fém–NO esetben tapasztaltat, ami gyengébb

kötésre utal. Ezt megerősítik az adszorpciós energia értékek, amelyek közül megint a Rh a mélyebb. Az adszorpció miatt mindkét fématom távolabb került az MgO hordozótól, de ugyanakkor a kötésük majdnem teljesen merőleges a felületre. Az NO₂ megkötődése gyengítette (tehát megnyújtotta) az NO kötéseket, a fématomokhoz közelebb esőket jelentősebben. Számításaink szerint a hordozó nélküli fématomok szimmetrikus adszorpciós geometriát alakítanak ki az NO₂ molekulával, és a Rh esetén 1.239 Å, míg Pd esetén 1.231 Å az N–O kötéshossz, ami gyengén aktivált állapotot jelent. Az eredeti NO₂ molekula a síkjában fekvő σ pályáján található párosítatlan elektronnal tud a fématommal kötést kialakítani, vagy/és az üres π pályájára történő elektronfelvétellel. Ez utóbbi pálya lazító a két N–O kötés felett. Megvizsgálva az adszorpciók elektronszerkezetét, láthatjuk, hogy mindkét esetben a fématomok töltést vesznek fel az NO₂ σ pályájáról, de ugyanakkor elektront adnak át a lazító π pályára. A szimmetrikusabb adszorpciós elrendeződésnél (Pd) a hatás is szimmetrikusabb a kötések megnyúlásában, míg a Rh esetén csak az egyik N–O kötés esetén figyelhető meg megnyúlás. Végezetül az ONO kötésszög csökkenése a fématomok koordinálódásának a következménye: a párosítatlan elektronnál nagyobb térigényű fématom miatt az NO₂ oxigénatomjai közelebb kerülnek egymáshoz.

Eredményeinket a de-NO_x katalitikus folyamatok szemszögéből is értékelhetjük. A katalitikus aktivitás szempontjából fontos, hogy a molekulák átalakulásuk előtt erősen tudjanak a katalitikus helyen adszorbeálódni. Ebből a szempontból a Rh atom a sikeresebb, és ez összhangban van azokkal a kísérleti eredményekkel[326], amelyek szerint a Rh igen erősen tudja a különféle NO_x molekulákat adszorbeálni és általában a de-NO_x folyamatokban igen aktív. Másrészt, amint azt korábban megmutatták[316], az NO molekula Rh felületen (vagy hordozós Rh felületen) végbemenő disszociatív adszorpciója annak a következménye, hogy a Rh Fermi szintje az NO lazító pályáinak szintje felett található, így a kölcsönhatásuk során a Rh gyakorlatilag a disszociációig pumpál az NO molekulába elektront. Ezzel szemben a Pd Fermi szintje az NO lazítópályák alatt van, így ez a folyamat nem játszódik le az NO adszorpciójakor. A számításaink szerint, ha ezek a fémek atomi eloszlásban, kis borítottságnál találhatók a hordozón, akkor éppen ellentétesen viselkednek: a Rh felületen az NO molekula stabilizálódik, míg a Pd kissé fellazítja az NO szerkezetét. Számításaink tehát megmutatták, hogy a hordozó felületén a fém diszperziófoka jelentősen befolyásolja a viselkedését és a két határesetben, azaz ultrafinom eloszlásban, illetve tömbfázisban, viselkedésük ellentétes.

3.4.2. Pirit (100) felület adszorpció és kémiai tulajdonságainak vizsgálata

Az ehhez a témakörhöz tartozó munkákban[S15–S17] a pirit tömbi és felületi adszorpció sajátosságainak és reaktivitásának megértését tűztük ki célul. Az (100) felület sajátosságait részletesen megvizsgáltuk, leírtuk a legfontosabb hibahelyek szerkezeti, kémiai és elektronikus tulajdonságait, valamint a H_2O és H_2S adszorpció fő jellemzőit. Ezeknek a tulajdonságoknak és ezen folyamatok mechanizmusának ismerete elengedhetelen a pirit vizes közegben zajló reakcióinak megértéséhez. Az alkalmazott szerkezeti és elméleti modell: periodikus számítások, BLYP funkcionál, pseudopotenciálok, síkhullám bázis.

A pirit számtalan geokémiai, környezeti, fotokémiai és technológiai folyamatban játszik alapvető szerepet[328–337]. Például elhagyott bányatavak vizében felhalmozódó pirit oxidációja erősen savassá teszi a vizet és súlyosan erodálja a környező kőzeteket[330]; szenek kísérőjeként légköri savasságot okoz elégetésekor[329]; a pirit oxigénmentes körülmények között kiváló katalizátor[331]; feltételezések szerint a pirit kulcsszerepet játszott a földtörténet korai szakaszában a prebiotikus molekulák létrejöttében[332–335]; kísérletek folynak, hogy szennyezett piritet építsenek be nap-elemekbe, félvezető sajátosságait kihasználva[336, 337]. Nyilvánvaló tehát, hogy a pirit sokoldalúsága és jelentősége megkívánja, hogy mind az elektronszerkezeti, mind pedig a kémiai sajátosságát alaposan megismerjük. Igen sokféle kísérleti technika segítségével vizsgálták a pirit tömbi és felületi tulajdonságait, például XPS[338–359], UPS[340, 359–361], LEED és LEISS[340, 360], Raman spektroszkópia[339], optikai spektroszkópia[362], IPES[363], PAX[344, 349], TPD[344, 349, 352], STM/STS[360, 361, 364, 365], EXAFS[366] és fotovezetés[336, 367] mérés technikával. A szempontjainkból legfontosabb megfigyelések szerint a H_2O adszorpció először a felületi hibahelyeken megy végbe, majd az ideális felületen, de szobahőmérsékleten a H_2O könnyen deszorbeálódik[340, 344, 349, 352, 361]. Azt is sikerült kimutatni, hogy oxigén jelenlétében a pirit reagál a vízzel[341, 361]. A H_2S adszorpció a kulcslépése a piritképződésnek vas-monoszulfidból[368, 369]. Ebben a folyamatban (mely feltételezések szerint prebiotikus folyamatok részlépése[332]), a H_2S mind FeS , mind pedig FeS_2 felületre történő adszorpciója lényeges[370–372]. Például megmutatták, hogy a H_2S , vagy anionjainak adszorpciója megváltoztatja a felületi töltést[372], és ezzel

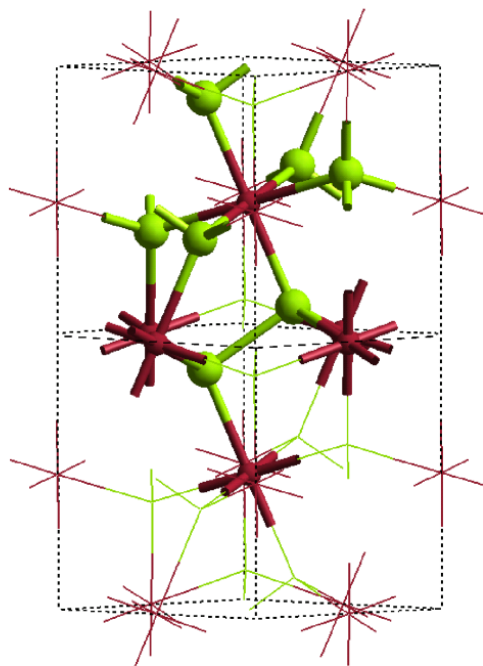
a pirit hidrofobicitását[373]. Guevremont és munkatársai az adszorbeált H_2S viselkedését hasonlították össze a H_2O -éval és igen hasonlóknak találták azt[349, 352]. Mindazonáltal méréseik szerint a H_2O -val ellentétben, 300 K-en a H_2S nem deszorbeálódik teljesen, hanem néhány hibahelyen disszociált formában visszamarad.

Ami a pirit felület reaktivitását illeti, a leghasznosabb kísérleti eszköznek a fotoelektron spektroszkópia bizonyult, amivel az O_2 és H_2O hatására végbemenő oxidációt vizsgálták[338–340, 340–359, 359–361, 366]. A legfontosabb megállapításnak azt tartom, hogy a hibahelymentes felület inert az oxidációval szemben, míg a hibahelyek az oxidáció elsődleges kiindulási pontjai. A lehetséges hibahelyek közül egy telítetlen koordinációs szférájú kénatomot rendeltek az oxidáció során leggyorsabban reagáló hibahelyhez[341–343, 347, 348, 353–358, 361, 366, 374]. A kén $2p$ fotoelektron spektrum a felülethez rendelhető eltolódásokra három fontos csúcsot mutat, amelyek közül az egyik a hibahelymentes felületen is megtalálható, míg a másik kettőhöz redukált S^{2-} konfigurációkat rendeltek, feltételezve egy felszíni S_2^{2-} dimer hasadását. A mérések szerint ezek a redukált formák a legérzékenyebbek az oxidációra. A vas $2p$ fotoelektron mérések pedig azt mutatták, hogy a redukált kén helyek (S^- és S^{2-} helyek) képződése Fe(III) ion keletkezésével jár együtt[341, 347, 348, 353–355, 358, 359]. Különböző reakciókat írtak fel a kísérletek magyarázatára, de a fő probléma mindig az volt, hogy az (indirekt) spektroszkópiai adatok nem voltak elegendőek ahhoz, hogy a csúcsokhoz a hibahelyek kémiai és elektronszerkezetét hozzárendeljék.

Természetesen nagyszámú elméleti munka is született a pirit tömbi[374–383] és felületi[360, 361, 364, 365, 374, 384–390] sajátosságainak a leírására és magyarázatára. Ezek közül kiemelném Andersson és munkatársai munkáját[374], ahol kísérletet elmélettel kombinálva végeztek el a CLS csúcsok hozzárendelését. A legnegatívabb felületi kénrészecskének egy olyan kén dimerben található kénatomot javasoltak, amelyik még egy felületi Fe(II) -hoz is kötődik. A másik, redukált felületi kénrészecske szerintük egy dimer bomlásából visszamaradt, semleges, hármas koordinációjú kén. Mindazonáltal a különböző oxidációs szám és multiplicitási lehetőségeket nem tárgyalják. Hasonló kombinált munkában végeztek el a CLS hozzárendelést és a hibahelyek szerkezetének tárgyalását Nesbitt és munkatársai[390]. A hozzárendeléseik hasonlóak az előzőekben tárgyalt cikk eredményeihez, bár itt kevesebb lehetőséget vesznek számba. Másrészt viszont megmutatják, hogy a legreaktívabb hibahely nyílthéjú.

Vizsgálataink legfontosabb céljai a következők voltak: A pirit (100) felület adszorpciós tulajdonságainak és reaktivitásának megértése, valamint a hibahelymentes és a hibahelyet tartalmazó felület sajátosságainak összehasonlítása voltak. Ehhez elengedhetelen volt, hogy megvizsgáljuk a tömbpirit elektronszerkezetét és ennek segítségével leírjuk a felület sajátosságait. A modelljeink jóságát TPD és XPS kísérletek eredményeivel való összevetéssel ellenőriztük. A két fontos adszorbeátum, a H_2O és H_2S adszorpciós sajátosságait is össze kívántuk hasonlítani. És végül az egyik legfontosabb kérdés, amire választ kívántunk adni: mi a szerkezete és elektronszerkezete a piritfelület legreaktívabb hibahelyének.

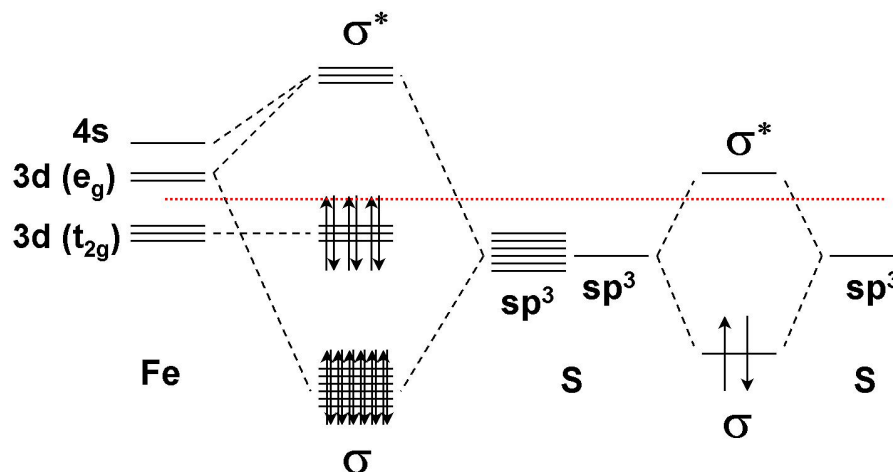
Ideális pirit kristály szerkezete



3.39. ábra. Pirit kristály szerkezete (egyszerű köbös, NaCl típusú, Pa3 tércsoport, 4 FeS_2 egység egy elemi cellában). Az ábra két elemi cellát mutat. A vastagított rész a Fe atom körüli oktaéderes, a kénatom körüli tetraéderes elrendeződést és az S_2^{2-} dimert jelzi.

A számítások a tömbi pirit sajátosságainak számításával kezdődtek, amely egyben módszerünk (periodikus modell, pseudopotenciál használata, DFT elektron-

szerkezeti leírás) tesztelése is volt[S15]. A pirit kristály szerkezetét a 3.39. ábra mutatja. A kristály kötésrendszerét elsőként Bither és munkatársai írták le mérésekből levezetve[375], amit később több számítás[376, 378–381] is igazolt. A számításainkból kirajzolódó kötésmechanizmus (3.40. ábra) ehhez lényegében igen hasonló és a következőképpen lehet összefoglalni. A kénatomok által kialakított oktaéderes tér-



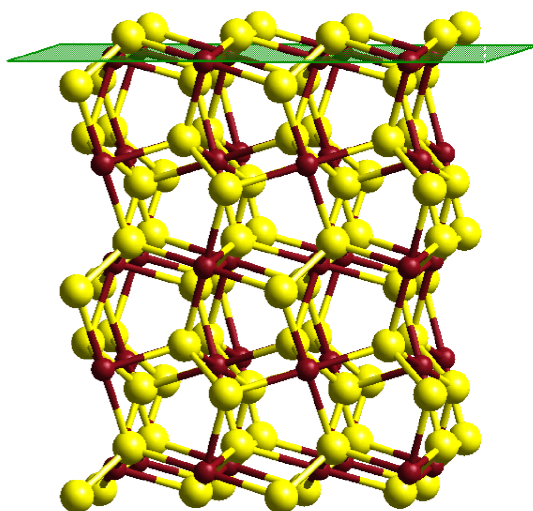
3.40. ábra. Az Fe–S és S–S kötés kialakulásának mechanizmusa a pirit kristályban. A szaggatott vonal a Fermi szintet jelzi.

ben a vasatom 5 független, degenerált d pályája két csoportra esik szét: az üres e_g pályákra (a d_{z^2} és $d_{x^2-y^2}$ pályákból), valamint a három betöltött t_{2g} pályára (a d_{xy} , d_{xz} és d_{yz} pályák). Az Fe oxidációs száma +2, a két $4s$ elektronját leadta a kénatomoknak. A kristály Fe–S kötései a kénatomok betöltött sp^3 hibridpályáinak⁸ az üres $4s$ és e_g pályákkal való átfedésből jönnek létre. Minden Fe atom 6 ilyen kötést létesít, a kénatomok hármát, valamint egy S–S kötést. A Fe–S Mayer-féle kötésrendje 0.31, míg az S–S kötésé 0.52 volt. A t_{2g} pályák nemkötő pályák. A kötésmechanizmusból következik, hogy a pirit kristály diamágneses és szigetelő. A tiltott sáv kísérletileg mért szélessége a 13.8–60.4 kcal/mol tartományba esnek[367], ezek közül a legelfogadottabb érték 21.9 kcal/mol; míg az általunk számított sáv szélesség 9.91 kcal/mol-nak adódott. A számított kisebb érték megfelel a DFT GGA funkcionálok közismert, a sáv szélességet alulbecslő tendenciájának. A kötésmechanizmusnak

⁸A megadott hibridizáció formálisan következik a tetraéderes kötéselrendeződésből. Konvergens Brillouin-zóna integrálás (megfelelően nagy \mathbf{k} -pont háló) esetén a számítások szerint az S–S kötés inkább s , míg az Fe–S kötés inkább p jellegű.

megfelelően a HOMO kizárólag a Fe atomok t_{2g} pályáiból állt, míg a LUMO az S–S kölcsönhatás lazítópályáiból. Tehát a pirit első gerjesztése egy töltésátmenet a Fe atomokról az S–S lazítópályára.

Az ideális (100) felület



3.41. ábra. A pirit (100) felület modellje. Az (100) felület a legfelső réteg.

A hibahelymentes felület vizsgálatával kezdjük a pirit (100) felület vizsgálatát. A pirit felület egyik általunk használt modelljét mutatja a 3.41. ábra. A felület képződése Fe–S kötések szakadása mentén történik. Az ideális felület semleges. A felületi Fe atomok ötös, míg a legkülső S atomok hármas koordinációjúak. A 3.15. táblázatban összefoglaltam, hogyan függnek a felületmodell méretétől a számított értékek. Látszik, hogy a rétegvastagság hatása nem annyira jelentős, mint a felszín mérete. A felületképződésnek a legjelentősebb hatása természetesen az első atomi rétegre van, de ott is csak függőleges irányban. Felületátrendeződés nem zajlik le, az ideális 1×1 -es felszínkép nem változik meg. Eredményeink összhangban vannak a kísérletileg észlelt változásokkal[340, 345, 360]. A felületképződés különböző mértékben hatott az S–S és az Fe–S kötésekre. Míg az S–S és az ekvatoriális Fe–S kötéhosszak változása igen csekély, addig az axiális Fe–S kötés jelentősen rövidül. Ennek az az oka, hogy a felületi Fe atomok egy ligandumot elvesztettek, ami miatt

3.15. táblázat. Pirit (100) felület. Néhány fontosabb számított sajátosság, és összehasonlításuk különböző modellméretek esetére. Az egyes rétegek függőleges elmozdulása: abszolút (Å) és relatív (%; zárójelben) a tömbi helyzethez képest ($\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 4$ és $2 \times 2 \times 4$ elemi cella által alkotott tömbi modellel számolva). A számozás a felülettől kezdődik. Kötéstávolság változások szintén Å-ben és %-ban (zárójelben) vannak.

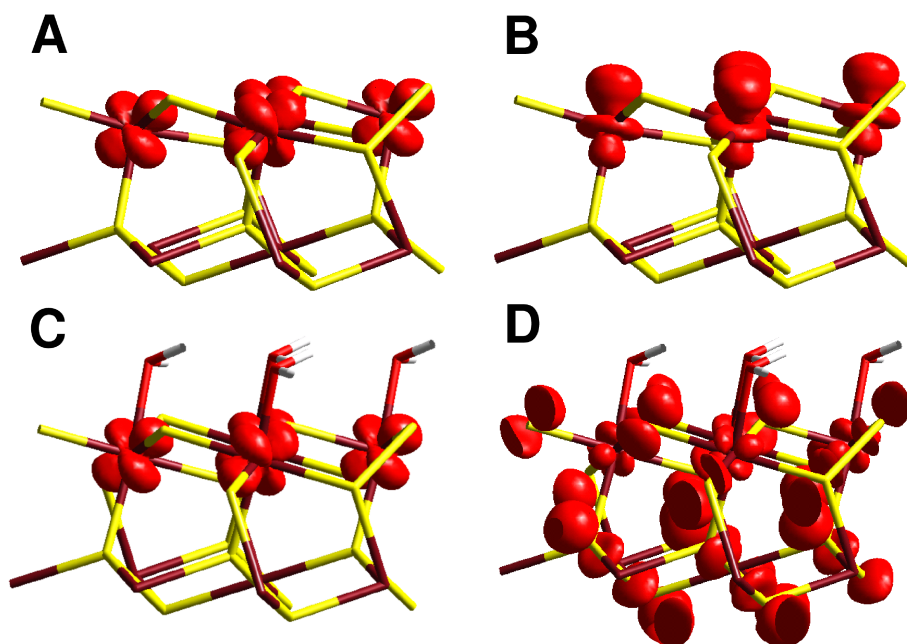
rétegszám	9		15	
felszíncella mérete	$\sqrt{2} \times \sqrt{2}$	2×2	$\sqrt{2} \times \sqrt{2}$	2×2
Függőleges elmozdulások				
S ₁ – Fe ₂	0.082 (13.0)	0.114 (17.6)	0.072 (11.4)	0.109 (16.8)
Fe ₂ – S ₃	-0.169 (-26.9)	-0.175 (-27.0)	-0.188 (-29.9)	-0.205 (-31.6)
S ₃ – S ₄	0.122 (8.4)	0.112 (7.9)	0.152 (10.4)	0.136 (9.6)
S ₄ – Fe ₅	-0.004 (-0.6)	0.010 (1.5)	-0.039 (-6.2)	-0.039 (-6.0)
Fe ₅ – S ₆			0.009 (1.4)	0.036 (5.6)
S ₆ – S ₇			0.082 (5.6)	0.051 (3.6)
S ₇ – Fe ₈			0.003 (0.5)	0.010 (1.5)
A kötéstávolságok változása				
d(S–S)	0.031 (1.4)	-0.003 (-0.1)	0.031 (1.4)	0.001 (0.0)
d(Fe–S) _{ax} ^a	-0.091 (-4.0)	-0.097 (-4.3)	-0.099 (-4.4)	-0.116 (-5.1)
d(Fe–S) _{eq} ^b	-0.025 (-1.1)	-0.019 (-0.8)	-0.024 (-1.1)	-0.019 (-0.8)

^aAz axiális és ekvatoriális kötések külön adjuk meg. ^bA négy eltérés átlaga.

az üres d_{z^2} pálya és a kén sp^3 hibrid között a kölcsönhatás megerősödhet, azaz az axiális Fe–S kötés rövidebb lesz. Ennek megfelelően változtak a kötésrendek is: az axiális kötésrend 0.41, míg az ekvatoriális Fe–S kötésrend 0.35.

Kísérletek igazolták[360, 364, 366], hogy a piritfelületen mind a legmagasabb betöltött, mind pedig a legalacsonyabb üres pályák a Fe helyeken lokalizálódnak. Számításaink igazolták a kísérleti megfigyelést: a modellünk legfelső betöltött Kohn–Sham pályái a t_{2d} nemkötő vaspályák voltak, míg a LUMO az Fe d_{z^2} pálya, majd energiában fölfelé haladva az S–S lazítópályák következtek (lásd 3.42a. és b. ábra).

A felületi tiltott sáv szélessége 12.5 kcal/mol-nak adódott, tehát a felület félvezető, de spinmegengedő számításaink szerint diamágneses, hasonlóan más számítások következtetéséhez[385] és kísérleti megfigyelésekhez[384]. Megjegyzem, hogy a kísérleti sáv szélesség (STM-ből) jelentősen kisebbnek adódik, csupán 0.92 kcal/mol[360, 361, 364], de ez minden bizonnyal az erős n -szennyezettség követke-

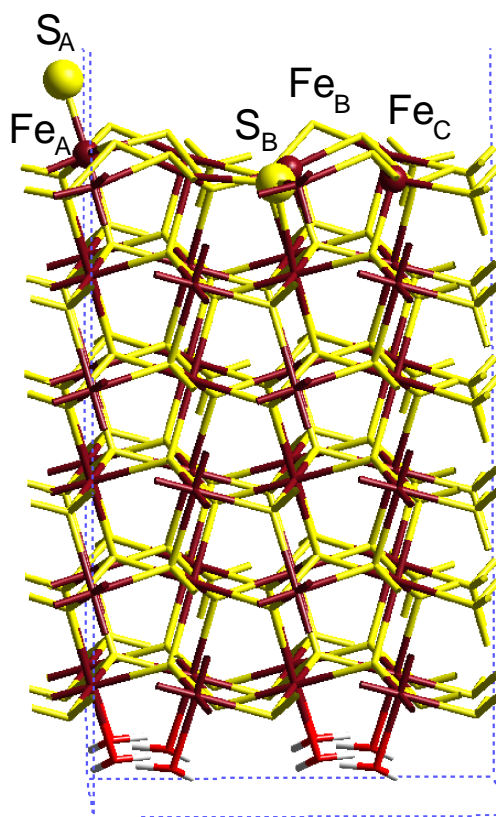


3.42. ábra. Csupasz és vizes piritfelület HOMO-ja és LUMO-ja. Csak a két legfelső réteg látható a modellből. a) üres pirit felület HOMO; b) üres pirit felület LUMO; c) HOMO vízadszorpció után; d) LUMO vízadszorpció után. A kontúrvérték az elektronsűrűség felület megjelenítéséhez 0.003 a.u.

ménye. A felület elektronszerkezete a 3.40. ábrán megadott mechanizmus alapján könnyen értelmezhető. A felületen az axiális Fe–S kötés szakadt el, nyilvánvalóan heterolitikusan, ami egy üres, szabad pályát hagyott a Fe atomon. Ennek az energiája alacsonyabb, mint az S–S lazítópályának és ezért ilyen pályák lesznek a vezetési sáv szélén.

Hibahelyeket tartalmazó felület: a monokoordinált S hibahely

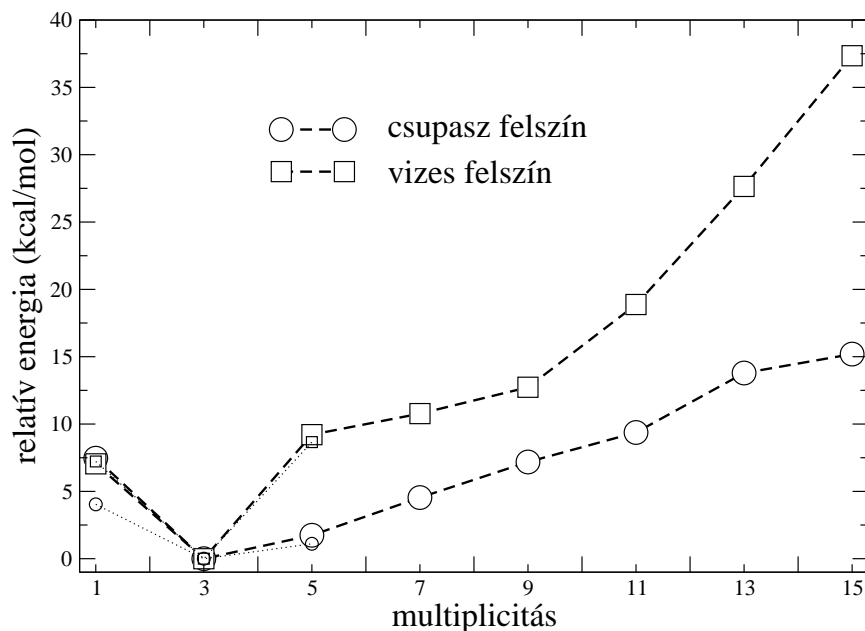
A hibahelyet tartalmazó (100) felület tanulmányozásához a 3.43. ábrán bemutatott modellt használtuk. A modell egyik felén létrehoztunk egy kén rácslyuk hibahelyet az Fe_B, Fe_C és S_B atomok között úgy, hogy eltávolítottuk egy kéndimer külső kénatomját (S_A-t) amelyet ugyanakkor egy másik vasatomhoz (Fe_A) kötöttünk. Ez a két hibahely a pirit törése során egy olyan kötésszakadás eredménye, amikor nem Fe–S, hanem S–S kötés szakad. (A réteg másik felületét vízmolekulákkal telítettük,



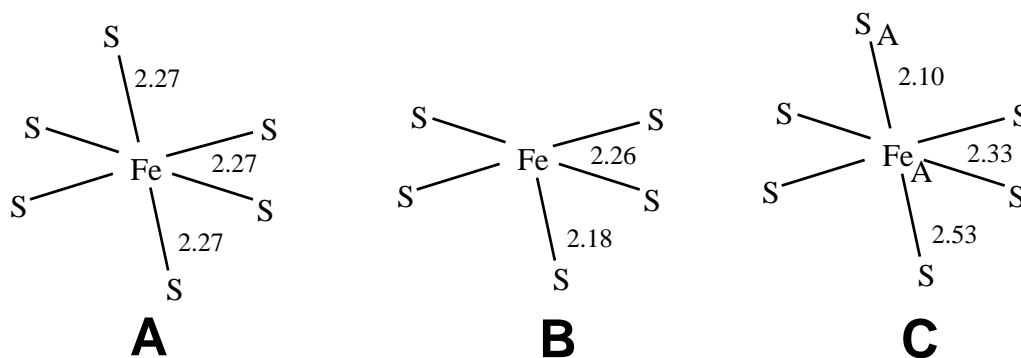
3.43. ábra. A hibahelyet tartalmazó felület vizsgálatához használt elemi cella összetétele. A kristályréteg másik felületét vízzel telítettük.

mivel így nem volt kölcsönhatás a két felület között. Az így kapott szerkezetet, különböző spin multiplicitásokat alkalmazva, relaxáltattuk, és így jutottunk a 3.44. ábrán látható görbéhez, ami leírja a teljes energia függését a spin multiplicitástól.

A szerkezeti optimálás végeredményeképpen kapott szerkezetek spin multiplicitástól függetlenül nagyon hasonlítanak egymáshoz, és az egyszerűen koordinált S_A hibahely (S_A) szerkezete a [390] munkában megadotthoz is. Ugyanakkor az eredményeink élesen eltértek a [374] munkában kapott szerkezetektől, ott ugyanis az S_A hibahely az Fe–S kötésen kívül még egy S–S dimert is képez egy szomszédos kén-dimerrel. Számításaink szerint a triplett állapot a legstabilabb. A kvintett állapot mintegy 2 kcal/mol értékkel van magasabban, míg a szinglet 7 kcal/molal. A 3.45. ábrán az Fe–S kötések összehasonlítottuk a pirít kristályban, a hibátlan pirít felületen és az S_A hibahelyben. Látszik, hogy a Fe–S kölcsönhatás a felületen erősebb,

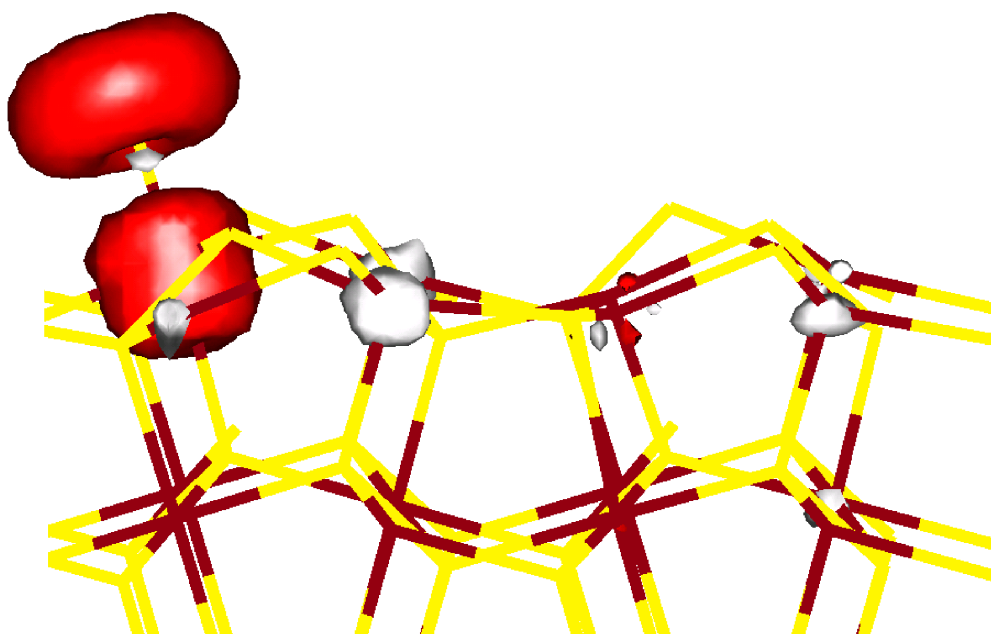


3.44. ábra. A 3.43. ábrán látható pirit felület modell relatív energiája a spin multiplicitás függvényében. Mind a tiszta, mind pedig a vizes felület eredményeit feltüntettük. Az első 3 spinállapotra egy nagyobb modellel ($2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2} R45^\circ$ felszín) is kiszámoltuk a relatív energiákat, hogy megvizsgáljuk az eredmények méretfüggését. Ezeknek a számításoknak az eredményeit a kisebb szimbólumok mutatják. Amint látható, a trend nem függ a felszín nagyságától.



3.45. ábra. Számított Fe-S kötéshosszak (Å) egy Fe atom körül A) kristályban; B) ideális felületen; C) egy felületi egyszeresen koordinált S hibahely esetén.

mint a kristályban (lásd korábban). Ugyanakkor a hibahely képződése jelentősen meggyengíti a többi Fe–S kötést, különösen az axiálist. Ugyanakkor az újonnan képződött Fe–S kötés jóval erősebb, mint a korábbiak közül bármelyik.



3.46. ábra. Spinsűrűség eloszlás a tripllett állapotban. A kapott eloszlás két félig betöltött π lazítópályát jelez.

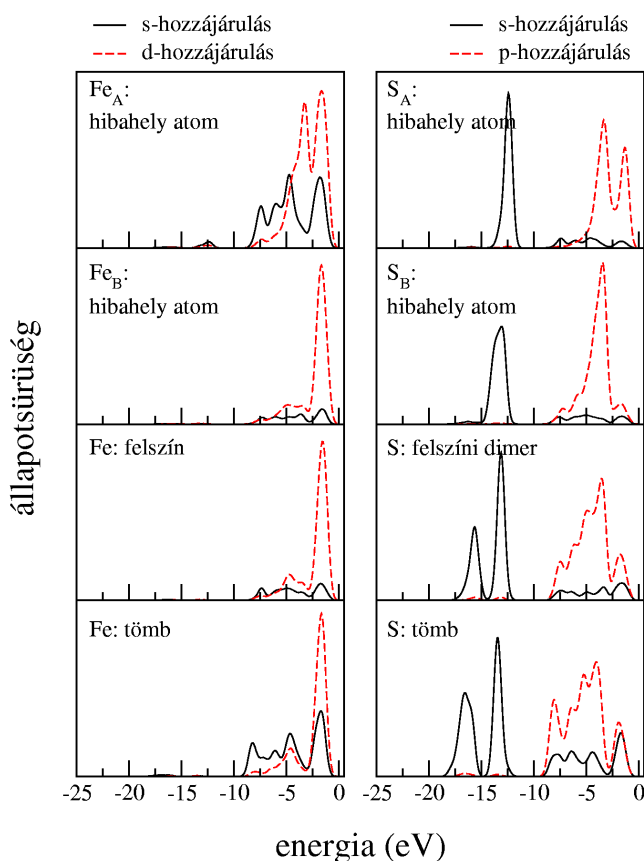
A 3.46. ábra mutatja a legstabilabb, tripllett állapotban a szimulációs cellában létrejövő spinsűrűség eloszlást. A spin szinte teljes egészében a $\text{Fe}_A\text{--S}_A$ egységen koncentrálódik. Ez arra utal, hogy az S_B kén–rácshiba nem hat kölcsön az S_A hibahellyel. Valóban, ha az S_A hibahelyet a modell kristályréteg másik oldalán hozzuk létre, sem a spinsűrűség lokalizálódása nem változik, sem a teljes energia (a változás csupán 1.08 kcal/mol). Ez azt jelenti, hogy az S_A és S_B hibahelyek semlegesek, máskülönben a teljes energia jelentősen megváltozott volna a relatív helyzetük megváltoztatása miatt. Ebből tehát az következik, hogy a dimer kötés szakadása, ami a hibahely képződéséhez vezetett, heterolitikus volt, és a felülethez képest „külső” kénatom 0 oxidációs számmal, semleges atomként kötődött az Fe_A atomhoz. A semlegesség azt is jelenti, hogy a két hibahelynek nem szükségszerűen kell azonos koncentrációban jelen lennie az FeS_2 felületen. Nem-ideális felületek tehát, ahol például az S_A egység van többségben, szintén semlegesek.

3.16. táblázat. Elméleti és kísérleti^a CLS értékek (eV^b).

Atom	Elm.	Kís.
S _{tömb} [-1] ^c	0.0	0.0
S _{felsz} [-1]	-0.65	-(0.6–0.7)
S _{felsz} [-2] (S _B)	-1.41	-(1.3–1.5)
S _{adatom} [-2] (S _A)	-2.29	-(1.9–2.0)
Fe _{tömb} [+2]	0.0	0.0
Fe _{felsz} [+2](5–koord.)	0.09	0.6–1.0
Fe _{felsz} [+2](4–koord) (Fe _B , Fe _C)	0.03	0.6–1.0
Fe _{felsz} [+4](Fe _A)	0.54	1.9

^a[341, 348, 353, 355–357, 374]; ^bBár a disszertációban használt energia mértékegység a kcal/mol, itt eV-t használok, mivel ez a fotoelektronspektroszkópiai kísérletek szokásos egysége; ^cZárójelben a formális oxidációs számok.

További értékes információkat kaphatunk az elektronszerkezetről és az oxidációs állapotokról, ha kiszámítjuk az S és Fe 2*p* CLS értékeket a különböző kémiai helyzetekben lévő kén- és vasatomokra. Az így kapott CLS értékeket a 3.16. táblázat foglalja össze. A CLS értékek a kérdéses atom effektív töltését jelzik, ami az atom oxidációs számától és hibridállapotától függ. Az egyszerű szabály: minél pozitívabb az oxidációs szám, annál pozitívabb a CLS, és fordítva. Az elméleti és kísérleti értékeket összevetve, a különböző kénhelyzeteket egyértelműen tudjuk a megfelelő CLS értékekhez rendelni. A hozzárendelésünk megegyezik a [374] munkában talált hozzárendeléssel, ott azonban a pontos hibahely szerkezetek eltérőek voltak. A tiszta felület érintetlen kéndimerje külső kénatomjának eltolódása a legkisebb a tömbfázis kénatomjainak eltolódásához képest. A dimer másik atomjának eltolódása gyakorlatilag nem megkülönböztethető a referenciaértéktől. A legnegatívabb eltolódást az egyszeresen koordinált S hibahelyre kaptuk (S_A, -2.29 eV), ezt követte az S_B hibahely (-1.41 eV). Ez a nagy eltolódás jelzi, hogy mindkét atomhoz a -2 oxidációs számot kell rendelnünk, ha a kristálybeli kénatomok -1-es oxidációs állapotban vannak. Ez azért különösen érdekes, mert az S_A kénatom eredetileg semleges, 0 oxidációs állapotú volt, most viszont a legnegatívabb CLS értéket mutatja, ami azt jelenti, hogy az Fe_A jelentős töltést adott át neki. Valóban, a Fe 2*p* CLS értékek igen pozitív Fe atomot jeleznek, jóllehet a vas esetén a számított CLS értékek nem annyira megbízhatók, csupán kvalitatív elemzésre használhatók.

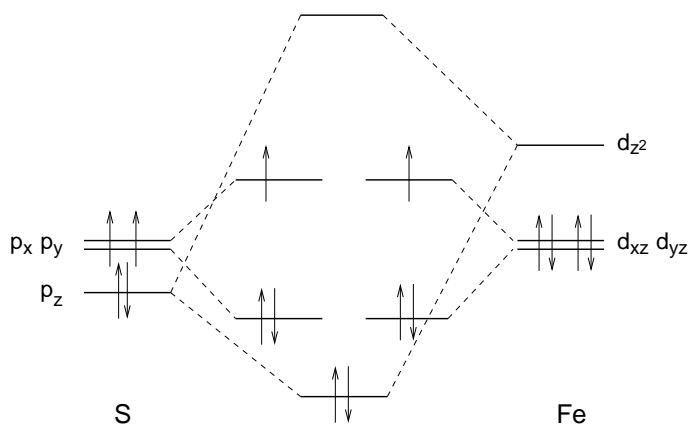


3.47. ábra. Atomi (Fe és S) elektronikus állapotsűrűség görbék. A 0 energiaszint felel meg a Fermi szintnek. A vas esetén az elhanyagolható p hozzájárulást nem mutatjuk.

A 3.47. ábra az elektronikus állapotsűrűség (density of states: DOS) görbéket mutatja különböző kémiai állapotú Fe és S atomra. Ezeket a görbéket úgy nyertük, hogy a Kohn–Sham kanonikus pályákat egy DZVP minőségű lokalizált bázisra vetítettük és az egyes atomi hozzájárulásokat ábrázoltuk a Kohn–Sham pályae energiák függvényében. Az ábrából látszik, hogy az ideális felületképződés nem eredményez jelentős változást a fématom hibridállapotában, mivel az Fe–S kötés üres d és betöltött $kén$ pályák átfedésének eredménye. Ez az állapot még a felületi négyes koordináció esetén (Fe_B) is stabil. A tömbi és felületi $kén$ dimerekre a DOS görbe két csúcsot ad -15 eV táján, amelyek a $3s\sigma$ és $3s\sigma^*$ állapotoknak felelnek meg. A $2p$ állapotok viszont a Fe–S kötésben vesznek részt, helyük közel van a vegyértéksáv széléhez. Az S_B hibahely csupán egy nemkötő s csúcsot ad -13 eV környékén, ami annak a

következménye, hogy a dimer leszakadt kénatomjával nem alkot kötést. Ezenkívül kissé élesebbé vált a p csúcsa. Az $\text{Fe}_A\text{--S}_A$ kötés azonban jelentős változásokat mutat. A nemkötő csúcsot azonosíthatjuk -12 eV-nál és két hasonlóan felhasadt S $3p$ és Fe $3d$ csúcsot is megfigyelhetünk a DOS görbéken. Ezenkívül jelentős az Fe $4s$ részvétel a kötésben, nagyon hasonlóan a tömbi hibridizációs állapothoz, ami jelzi, hogy az Fe_A atom körül újra oktaéderes a ligandumok elrendeződése.

Az elektronszerkezeti vizsgálatok alapján az egyszerűen koordinált kén hibahelyre a 3.48. ábrán bemutatott mechanizmust posztuláltuk. Semleges kénatom és



3.48. ábra. Az $\text{Fe}_A\text{--S}_A$ kettős kötés kialakulásának mechanizmusa. Csak a legfontosabb pályákat tüntettük fel. A σ -kötés iránya a z tengely. A Fe $4s$ pályát az egyszerűség kedvéért nem mutatjuk, bár hozzájárulása nem elhanyagolható a Fe–S $p_z\text{--}d_{z^2}$ σ pályában.

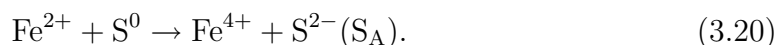
Fe(II) ion hat kölcsön. A kétszeresen betöltött p_z pálya átfed az Fe d_{z^2} pályával és az $\text{Fe}_A\text{--S}_A$ σ pálya jön így létre. Részleges $4s$ részvételt szintén megfigyelhetünk. A kén $3s$ pályája (a 3.48. ábrán nem jeleztük) nemkötő pályaként nem vesz részt a kötésben (lásd a -12.5 eV-nál lévő csúcsot a 3.47. ábrán). A másik két S p pálya π kötések képez a szimmetriaszempontról megfelelő betöltött Fe t_{2g} pályákkal. Ebből a kölcsönhatásból két betöltött kötő és két félig betöltött lazító π pálya keletkezik. Ez utóbbiak adják azt a spinsűrűség képet, amit a 3.46. ábrán látunk. A kötésrend a mechanizmus alapján 2 (3 kötő – 2×0.5 lazítópálya).

A kettős kötés jelenléte magyarázza a szokatlanul rövid Fe–S kötéhosszt (3.45. ábra). Szintén a kettőskötés képződés az, ami jelentősen meggyengítette az ellentétes axiális Fe–S kötést. Mind a kötési mechanizmusból, mind pedig a számolt és mért CLS értékekből az következik, hogy az S_A atom oxidációs száma szintén -2 . A másik

következtetés, hogy így az Fe_A oxidációs száma $+4$, így a hibahely semlegessége is teljesül. Így a következő egyenletekkel tudjuk a hibahely képződését összefoglalni:



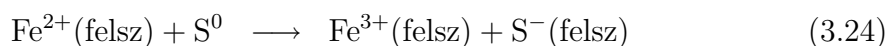
azaz egy felületi kén dimer heterolitikusan szakad. A távozó semleges kén atom egy felületi Fe atommal reagálva hozza létre az egyszerűen koordinált kén hibahelyet:



A mechanizmus egy S_2^{2-} diszproporcionálódást és egy Fe–S kötés képződést foglal magában. Természetesen egy kristálytörésnél, ha kéndimerek is szakadnak, ez a két folyamat szimultán zajlik a két felületen. A mechanizmus szerint tehát a két nagyon nagy negatív CLS érték két -2 oxidációs számú kénatomtól ered, amelyeknek azonban különböző a hibridállapotuk. A hibahely képződésére korábban más mechanizmusokat javasoltak, amelyek főként a Fe CLS értékek hozzárendelésén alapultak[341, 353, 354, 390] és Fe(III) megjelenésével számoltak⁹. Az egyik elképzelés szerint vagy a kéndimer homolitikus bomlása okozza a Fe(III) képződését:

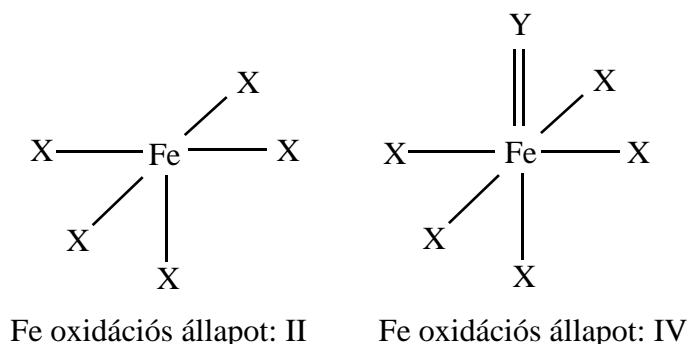


vagy pedig heterolitikus kötésfelhasadás[353]:



Mindkét mechanizmus olyan termékek képződésére vezet, amelyek jelenléte vagy a hibahely semlegességével nem összeegyeztethető, vagy pedig a hozzárendelt CLS értékekkel. Másrésről az Fe(IV) állapot nem szokatlan a kémiában. Analóg szerkezeti környezetben a vas könnyen felvesz $+4$ oxidációs számot. Például a ferril köztitermék ($\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}$) a Fenton reakció során[393], vagy vas–porfirin származékok

⁹[S17]–ben diszkutáljuk, hogy a mért CLS értékek nem csak Fe^{3+} , hanem Fe^{4+} jelenlétével is összeegyeztethetők



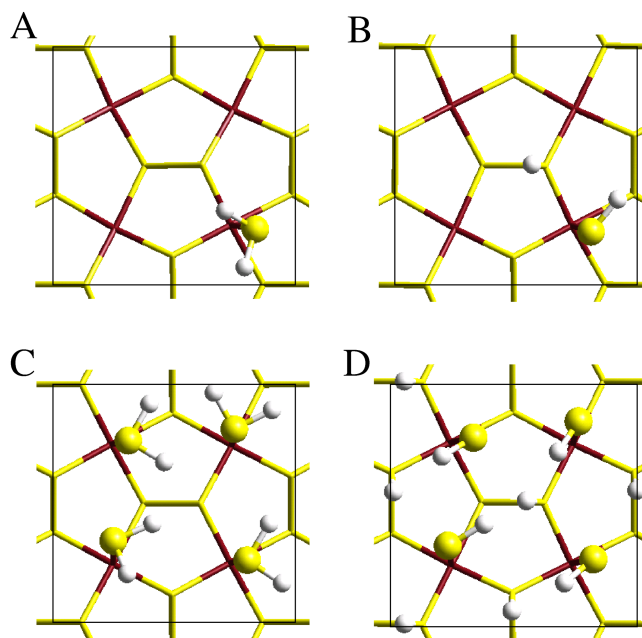
3.49. ábra. Analóg kémiai környezet Fe atom körül. Porfirin, ha $\text{X}=\text{N}$ és $\text{Y}=\text{O}$; és pirit felület, ha $\text{X}=\text{Y}=\text{S}$.

oxidációjakor[394–396] detektálható. A 3.49. ábrán a pirit és a vas–porfirin szerkezeti analógiáját mutatom meg: mindkét esetben a kalkogénatom kettős kötése esetén a központi vasatom +4 oxidációs számmal rendelkezik.

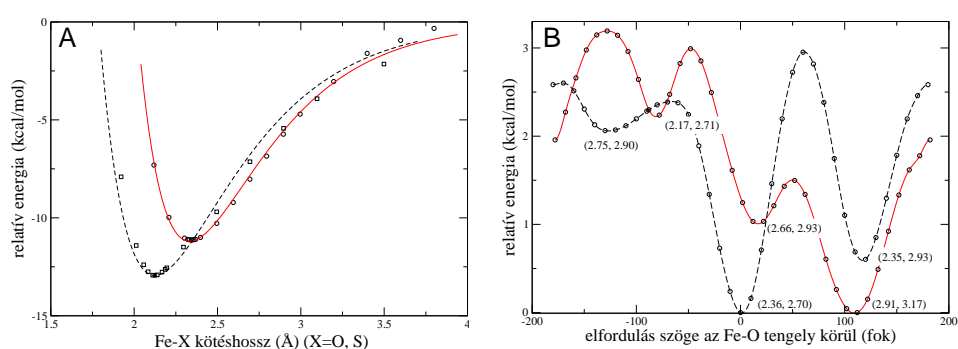
A kötés mechanizmusból megmagyarázható a 3.44. ábrán feltüntetett grafikon is. A szinglett állapotban a hibahely nyílthéjú állapotban stabilizálódik, ahol a két ellentétes spinű elektron ugyanazon a két π pályán tartózkodik, mint a tripllett állapotban, de ez magasabb energiájú állapot, mivel az azonos spinek közti kicserélődési energia hiányzik. A tripllettnél magasabb multiplicitások esetén a hibahely elektron-szerkezete megmarad és a további párosítatlan elektron a többi felületi Fe atom üres e_g pályáját tölti be, amelyek viszont betöltődésükkor destabilizálják az axiális Fe–S kötések, s ez a teljes energia növekedésével jár.

A H_2O és H_2S adszorpciójának vizsgálata

A piritfelület adszorpciós sajátosságainak megértéséhez először megvizsgáltuk egy molekula molekuláris és disszociatív adszorpciójának jellemzői, majd teljes borítottság esetén vizsgáltuk az adszorpciót. A 3.50. ábra illusztrálja ezeket a szituációkat, a H_2S példáján. Mindkét vegyület esetén a molekuláris adszorpció a felületi vasatomokon történt. Ez megegyezik a kísérleti megfigyelésekkel[340] és más elméleti munkák[360, 386] eredményeivel. Alacsony borítottságnál a számított adszorpciós energia -12.9 kcal/mol a H_2O -ra és -11.1 kcal/mol a H_2S -re. TPD mérésekből mindkét molekulára kb. 10 kcal/mol adszorpciós energiát származtattak[352]. Az



3.50. ábra. H_2S adszorpció felülnézeti képe. A) molekuláris adszorpció alacsony borítottságnál. B) disszociatív adszorpció alacsony borítottságnál. C) molekuláris adszorpció teljes borítottságnál. D) disszociatív adszorpció teljes borítottságnál.



3.51. ábra. A molekuláris adszorpció egyensúlyi helyzetének jellemzése. A) Adszorpciós energia, mint a Fe–O(S) távolság függvénye; fekete görbe: H_2O , piros görbe: H_2S . B) Adszorpciós energia, mint a Fe–O(S) tengely körüli elfordulás függvénye. Az elfordulási szög definíciója: a geometriai dipólusmomentum vektornak (pl. $\text{O}\vec{\text{H}}_1 + \text{O}\vec{\text{H}}_2$ a víz esetén) a legstabilabb helyzetben mért irányával bezárt szög; fekete görbe: H_2O , piros görbe: H_2S .

adszorpciós görbék összehasonlítása a 3.51.A ábrán látható. Mindkét adszorpció gát nélkül végbemenő folyamat, aktiváció nem szükséges hozzájuk.

Az adszorpciós görbékből látható, hogy az egyensúlyi állapotban a H_2O egy 2.124 Å hosszú Fe–O kötést hoz létre, amelynek erősségét a 417 cm^{-1} rezgési frekvencia jellemzi. A H_2S esetében a Fe–S kötéshossz 2.344 Å és a jellemző frekvencia 227 cm^{-1} . Az adszorpciós energia érték és a rezgési frekvencia felhasználásával szimulálni tudtuk a kísérleti TPD spektrumot[397]. A kísérleti felfűtési adatokat felhasználva sikerült teljesen reprodukálni a deszorpciós hőmérsékleti csúcshelyeket. A disszociatív adszorpció esetén a felületi vasatomon egy OH vagy SH atomcsoport kötődik, míg egy szomszédos kénatom köti meg a disszociált H atomot. Ez az adszorpció mindkét molekula esetén erősen endoterm folyamat ($+19.4\text{ kcal/mol}$ a vízre, $+7.2\text{ kcal/mol}$ a H_2S -re), bár maguk az adszorpciós szerkezetek minimumok a PES-en.

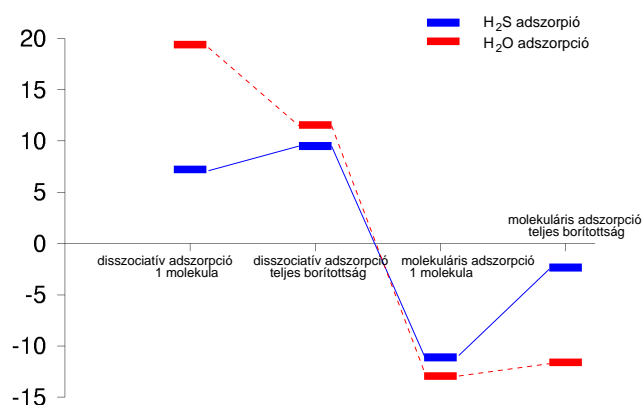
Az adszorpciós állapotokat kis borítottságnál a felülettel kialakított hidrogénkötések stabilizálják. A 3.51B. ábrán az adszorpciós energia változását ábrázoltuk a Fe–O(S) tengely körüli elfordulás függvényeként, mindkét molekulára. Az adszorbeálódott H_2X molekulák, kis borítottság esetén hidrogénhíd kötést a felület legkülső kénatomjaival tudnak kialakítani. A vízadszorpció esetén a hidrogénkötések erősek és a rotációs görbén található minimum helyek megfelelnek a legrövidebb OH–S távolságoknak. Ezzel ellentétben a H_2S görbéjén található minimumokat nem a felület szimmetriája alakította ki, és nincsen a minimumok és az SH–S távolságok között korreláció. Ebben az esetben ugyanis az S–H kötés polaritása kicsi, és a kialakuló gyenge hidrogénkötéseket ellensúlyozzák a nemkötő elektronpárok taszításai.

A disszociatív vízadszorpció esetén is megfigyelhetünk hidrogénhíd kötés képződést. Az OH csoport H-je egy szomszédos kénatommal, míg az oxigén nemkötő elektronpárja a levált hidrogénnel képez hidrogénkötést. A H_2S esetén hasonló szerkezetet kaptunk, bár gyengébb hidrogénkötésekkel, viszont az endotermicitás jóval kisebbnek adódott, ami köszönhető a H_2S erősebb savasságának.

A teljes molekuláris borítottság esetén mind a H_2O , mind pedig a H_2S esetén egy könnyen értelmezhető mintázatot kaptunk a felületen: az adszorbeálódott molekulák keresik a felülettel és egymással is a hidrogén kötés létesítésének lehetőségét. A stabil konfigurációkat különböző kiindulási elrendezésekből, 100–500 K-es szimulált kifűtással nyertük. Az így kapott konfigurációkat aztán teljesen optimalizáltuk. Az egy molekulára jutó adszorpciós energia -11.58 kcal/mol volt a H_2O és -2.36 kcal/mol

volt a H_2S esetén. Míg a víz adszorpciója esetén a nagy borítottság érdemben nem befolyásolja az egyes molekulák kölcsönhatását a felülettel, addig a H_2S esetén a hatás rendkívül erős: az adszorpciós energia drasztikusan lecsökken, az adszorbeálódott molekulák közti taszítás miatt. A disszociatív adszorpció teljes borítottság mellett mindkét molekulára igen kedvezőtlen folyamat. A H_2O disszociatív adszorpciója olyan kedvezőtlen folyamat, hogy még igen alacsony, 100 K hőmérsékletű CP molekuladinamikai futások során is mindössze 0.2 ps alatt vagy az összes vízmolekula rekombinálódott, vagy annyi, és úgy, hogy a visszamaradt disszociált forma elrendeződése már nem tett további rekombinációt lehetővé. A H_2S esetén a rekombináció nem volt ilyen könnyű, a disszociált forma még teljes borítottság esetén is stabilabb volt a vízhez képest. Mindazonáltal nemnulla hőmérsékletű szimuláció során rekombináció itt is megfigyelhető volt. A 3.52. ábrán az eddig tárgyalt különböző adszorpciós lehetőségek energiaviszonyait foglaljuk össze a kétféle molekulára. Általánosan megállapításként kijelenthető, hogy a molekuláris adszorpció a víz esetén kedvezőbb, míg a disszociatív adszorpció a H_2S esetében kevésbé kedvezőtlen.

A Kohn–Sham pályák, amelyek a leginkább felelősek a $\text{Fe-H}_2\text{O}$, illetve $\text{Fe-H}_2\text{S}$ kötésért, a vasatom üres d_{z^2} pályája, és a $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{S}$ egyik nemkötő elektronpárja átfedéséből jönnek létre. Ez a töltésátmenet hozza létre a vas–adszorbeátum közötti kötést. Ennek kötésrendje 0.14 a Fe-O és 0.26 a Fe-S kötésre, ami az utóbbi kötés erősebb kovalens jellegére utal. A gyenge kötés a lokalizált pályák nyelvén datív



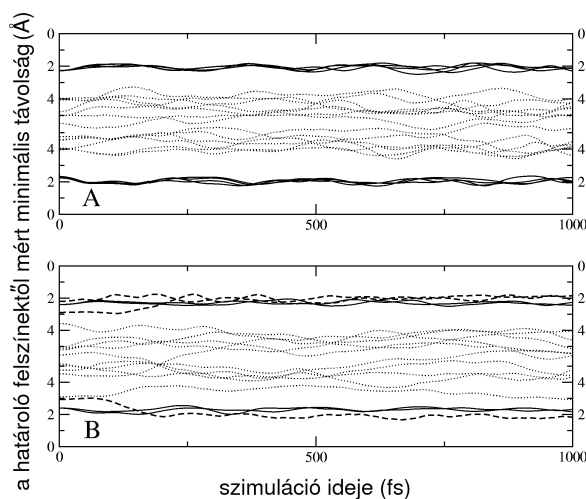
3.52. ábra. 1 molekulára jutó adszorpciós energiák (kcal/mol) összehasonlítása különböző H_2O és H_2S adszorpciós állapotok esetén.

kötés az oxigén/kén nemkötő pályája és a vas üres d pályája között. A d_{z^2} pálya populációja azonban hatással van a pirit felületre, mivel ez a betöltődés egyben a σ^* sáv populációját jelenti, ami gyengíti az axiális Fe–S kötést (mintegy 0.1 Å megnyúlás tapasztalható az adszorpció hatására). A teljes borítottság esetén kapott HOMO-t és LUMO-t a 3.42c. és d. ábrák mutatják, víz esetén. A HOMO, hasonlóan a tiszta felülethez, a felületi vas atomok $d_{t_{2g}}$ pályáiból épülnek fel. A legfontosabb változás, amit a teljes borítottság előidéz a felület elektronszerkezetében, hogy a LUMO nem az e_g vaspályákból alakul ki, hanem ismét a kéndimerek σ^* pályáiból, azaz a vegyérték és vezetési sáv Fermi szinthez közel eső széle ismét tömbi jelleget mutat. Ennek az az oka, hogy a tiszta felület esetén üres e_g pályák az adszorpció miatt betöltődtek és energiában mélyebbre kerültek.

A hibahelyet tartalmazó felület esetén több különböző adszorpciós hely is adódik. Az adszorpció modellezésére most is azt az elemi cellát használtuk, amit a 3.43. ábrán feltüntettünk. Egy vízmolekula esetén a legstabilabb állapotot a kén rácsluk hibahelyhez kapcsolódó 4-es koordinációjú vasatomokon történő adszorpció jelenti, 16.0 kcal/mol adszorpciós energiával, ami mintegy 25 %-kal magasabb, mint a hibátlan felületen. Ez a 4-es koordinációjú vasatomok jelentősen nagyobb aktivitására, és destabilizálódott állapotára utal. Teljes borítottság esetén minden felületi vas felvesz egy vízmolekulát, kivéve a $\text{Fe}_A\text{--S}_A$ hibahely. A rendszer teljes energiájának a spin multiplicitástól való függését a 3.44. ábrán láthatjuk. A legfontosabb információ, hogy a tripllett állapot maradt a legstabilabb. Ebben az állapotban az egy vízmolekulára jutó adszorpciós energia 8.1 kcal/mol, ami alacsonyabb, mint a tiszta felületen kapott 11.6 kcal/mol érték. A csökkent átlagos adszorpciós energia a kevesebb hidrogénhíd kötés kialakulásával magyarázható, mivel a hibahelyek jelenléte csökkentette a lehetőségek számát. A vízadszorpció jelentősen megnövelte a tripllett állapot relatív stabilitását a magasabb multiplicitású állapotokhoz képest. Ennek az az oka, hogy azokban az állapotokban a párosítatlan spin az üres d_{z^2} pályákat tölti be, ami a vízadszorpciót egyre kedvezőtlenebbé teszi, hiszen egyébként ez a pálya az adszorpció datív kötésének a befogadója.

A pirit felület reaktivitása

Megvizsgáltuk az adszorpciós réteg stabilitását víz jelenlétében. CP molekuladina-
mikai szimulációval (részletek a [S15, S16] munkákban) teszteltük részleges és teljes
borítottság mellett a molekuláris és disszociatív adszorpciót. Vízádszorpció esetén a
molekuláris adszorpció stabilnak bizonyult, nem tudtunk a tömbi és az adszorbeált
 H_2O -k között kicserélődést megfigyelni a felületen, csupán hidrogénkötések képződé-
sét és felszakadását a felületi és az extra vízréteg között. A disszociatív adszorpció
esetén a hozzáadott víz megakadályozta a gyors rekombinálódást: a vízmolekulák
a kialakuló hidrogénkötésekkel stabilizálták a disszociatív állapotot és látványosan
magnövelték a disszociatív adszorpciós állapot élettartamát. Mindazonáltal rekombinálódás
ekkor is lezajlott, de két különböző mechanizmussal: vagy a belső (felü-
leten) kialakult hidrogénkötés mentén történt a protonátadás, vagy a hozzáadott
vízen keresztül, intermolekulárisan.



3.53. ábra. H_2O és H_2S molekulák H_2S -sel borított pirit (100) felülettől való távolságának időfejlődése A) teljes borítottság és B) 1/2-es borítottság esetén. Folytonos vonal: H_2S , pontozott vonal: H_2O molekulák, szaggatott vonal: adszorbeálódó H_2O molekulák.

3.53. ábrán az extra vízréteg hatását mutatjuk meg a H_2S molekuláris adszorpciójára, részleges és teljes borítottság esetén. Amikor a borítottság teljes, akkor nem figyelhetünk meg sem deszorpciót, sem pedig $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{S}$ cserét, ami jelzi, hogy a stabil adszorpciós réteget ezen a hőmérsékleten és időskálán a vízmolekulák nem tudják

feltörni. Ezt részben a víz és H_2S molekulák közötti erős hidrogénkötések hiányának tulajdonítjuk. Ha a szimulációt teljes borítottságnál disszociatív adszorpciós állapotból indítjuk, akkor gyors H_2S rekombinációt figyelhetünk meg, de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{S}$ cserét akkor sem. A részleges borítottságnál a rendelkezésre álló üres vashelyekre a víz gyorsan beköt (3.53B. ábra), és egy vegyes $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{S}$ réteg alakul ki. Mindazonáltal ebben a szimulációban sem láttunk H_2S deszorpciót, sem $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{S}$ helyettesítést és nem minden hely töltődött be szimuláció ideje alatt. Összefoglalva ezek a szimulációk azt jelzik, hogy a hibahelymentes piritfelület vizes oldatban stabil, vagy H_2O felvétellel stabilizálódik. A felületi vasatomokon és kénatomokon az alkalmazott körülmények mellett reakció nem játszódik le.

A pirit felület reaktivitását nem csupán az adszorpciós réteg stabilitása, hanem a hibahelyek jelenléte is alapvetően meghatározza. A kísérletek szerint ugyanis a pirit reakciói mindig a hibahelyeken indulnak[341–343, 347, 348, 353–357, 361, 366]. Ezenkívül számításaink szerint a monokoordinált S hibahely képződése 39.6 kcal/mol energiabefektetést igényel, tehát egy erősen aktivált állapotot jelent. A pirit redoxreakciókban legtöbbször ezt redukálószerként viselkedik, és oxidálódik. Ez amiatt van, mert a Fe és S alkotótók a piritben alacsony oxidációs állapotukban találhatók. Ha a piritet vízzel, vagy oxigénnel reagáltatják, az S 2p XPS spektrum időfejlődése azt mutatja, hogy a két legnegatívabb sáv tűnik el leghamarabb, az ezekhez tartozó kénállapotok a legreaktívabbak. Ezek pontosan az S_A és S_B hibahelyek. A helyzete és a hibridállapota miatt ezek közül az S_A a legreaktívabb, míg az S_B kevésbé, az utóbbi ráadásul jóval árnyékoltabb helyzetben található, ami adszorpciós réteg kialakulása-kor még inkább csökkenti a reaktivitását. A két párosítatlan elektron jelenléte tovább fokozza az $\text{Fe}_\text{A}-\text{S}_\text{A}$ kötés reaktivitását és ideális helyé teszi redoxreakció számára: a kettős gyök jelenléte ugyanis alacsony aktiválási energiát eredményez. A hibahely alapvető sajátosságai még teljes adszorpciós borítottságnál sem változnak meg, így megállapíthatjuk, hogy a pirit vizes oldatban lezajló reakcióiban is a monokoordinált S hibahely lesz a redoxreakciók kiindulási pontja.

4. fejezet

Összefoglalás, az eredmények hasznosítása

- $3d$ átmenetifémek N_2O és NO_2 molekulákkal történő gázfázisú reakciójának mechanizmusát vizsgáltam DFT módszerekkel és egy általános mechanizmust, az elektronátadással serkentett oxigén leszakítás (eredetiben: *electron transfer assisted oxygen abstraction*) mechanizmusát javasoltam a reakciókra. A javasolt mechanizmus a fématomról a nitrogén-oxidra történő elektronátadással kezdődik, amely gyengíti az N–O kötést és elősegíti az $\text{O}^-(^2P)$ leszakítását. A fématomon végbemenő hibridizáció lehetővé teszi a további elektronátadást a reakciópartnerek között. A reakciómechanizmus alapján megmagyarázható, hogy a reakciók felületkereszteződés nélkül zajlanak le. Megmutattuk, hogy a reakciók aktiválási energiáinak sorrendje jól korrelál a fématomok legalsó $3d$ ionizációs energiáinak sorrendjével. A reakciótermékek az N_2O reakcióiban gyenge komplexet képezhetnek, míg az NO_2 reakciói stabil oxo-nitrozil komplexek képződéséhez vezetnek. ([S1–S3])
- Megmagyaráztam az NO_2 és $3d$ átmenetifémek reakcióiban keletkező nitrozilkomplexek szerkezetét az $\text{NO } 2\pi^*$ és a fémozidok $4\pi^*$ pályái között fellépő hibridizáció alapján. A Sc, Ti és V, ahol a fémozid $4\pi^*$ pályája üres, hajlított szerkezetű nitrozilkomplexet alkot, csökkentve ezáltal az $\text{NO } 2\pi^*$ pályájával a kedvezőtlen átfedést; a többi fématom esetén, ahol $4\pi^*$ pálya nem üres, a ked-

vezőbb lineáris szerkezet csökkenti a fém–oxid lazító pályájának betöltöttségét. ([S3])

- Részletesen megvizsgáltuk a $\text{Ni} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{NiO} + \text{CO}$ reakciót, és megmutattuk, hogy a beékelődési–leszakítási mechanizmus a legkedvezőbb reakcióút a potenciálisenergia felületen. A beékelődési reakció a $^3A''$ felületen egylépéses, és 34.6 kcal/mol aktiválási energiát igényel. A reakció endoterm, 15.4 kcal/mol a reakcióhő. A $^3A'$ felületen végbemenő beékelődési reakció aktiválási gátja 45.0 kcal/mol és az endotermicitása is nagyobb a legkedvezőbb útnál: 17.4 kcal/mol. Korábbi elképzelésekkel ellentétben az η_{OO}^2 koordinációval végbemenő út a rendkívül magas aktiválási energia miatt valószínűtlennek bizonyult. Megmutattuk, hogy a beékelődési út elektronátadással indul a fématom felől, majd a beékelődés és az oxigén lehasítás szimultán, koncertáló módon megy végbe. ([S4])
- Metadinamikai szimulációval leírtuk az azulén–naftalin átalakulás lehetséges intramolekuláris és gyökös mechanizmusait. Az aktiválási szabadenergia gátak alapján a legvalószínűbb intramolekuláris út a norkaradién mechanizmus, míg a legvalószínűbb gyökös mechanizmus a spirán mechanizmus. A norkaradién–vinilidén mechanizmus kapcsán bizonyítani tudtuk, hogy hőmérsékleti effektusok az IRC számítások alapján megállapított reakcióútról a reagáló rendszert eltéríthetik. A norkaradién mechanizmus esetén ez egy soklépéses és egy kétlépéses folyamat versengését eredményezi. Megmutattuk, hogy a biciklobután mechanizmus nem koncertáló, hanem kétlépéses folyamat. A szimulációk bebizonyították, hogy a Scott mechanizmus első lépése a hidrogénátadás a hídfő szénatomra. A szimulációkból új, kémiaileg releváns elemi lépéseket és köztitermékeket azonosítottunk. A metadinamikai módszer néhány igen hasznos vonását bizonyítottuk az azulén–naftalin szimuláción keresztül. Így megmutattuk, hogy versengő mechanizmusok közül a reakciókoordináták helyes megválasztásával ki lehet választani a legalacsonyabb energiájú utat; a reakciómechanizmust a reakciótermékektől a kiindulási reagensek irányába is lehet szimulálni; valamint azt is megmutattuk, hogy a szimulációk váratlan melléktermékeket, vagy új reakcióutakat is eredményezhetnek. ([S5])

- Részletesen megvizsgáltuk az aceton lehetséges gázfázisú intramolekuláris átalakulásait 315 K-es metadinamikai szimulációval. A reakció eredményezhet enolképződést, illetve vízkilépés mellett allén, vagy propin képződést. A molekula szétszakadásával járó átalakulás esetén a reakciótermékek a metán és ketén. Meghatároztuk az egyes elemi lépésekhez tartozó aktiválási energiákat, és megállapítottuk, hogy a legvalószínűbb átrendeződés az enol–oxo tautomerizáció. Megmutattuk, hogy az oxo–enol tautomerizáció során a C–H kötés szakadása és az O–H kötés képződése koncertáló folyamat. ([S6])
- Elektronszerkezeti okokra visszavezettük a hem–CO komplexekben megfigyelt szokatlanul magas Fe–CO hajlító rezgés eredetét. Megmutattuk, hogy a kísérletek alapján javasolt hozzárendelésekkel összhangban a $\delta(\text{FeCO})$ rezgés 500 cm^{-1} fölött jelentkezik és fennáll a kísérleti $\delta(\text{FeCO}) \geq \nu(\text{FeC})$ viszony. Az erős hajlító potenciál annak a következménye, hogy a $\delta(\text{FeCO})$ mozgás során a porfirin–CO komplexben a $3d_{\pi}(\text{Fe})$ – $2\pi^*(\text{CO})$ kölcsönhatás jóval nagyobb mértékben gyengül, mint a FeCO molekulában, mivel a vas d pályái a porfirin molekulában – a sík porfiringyűrűvel való kölcsönhatása miatt – kevésbé tudják az orientációjukat változtatni. Megállapítottuk, hogy az itt lefektetett mechanizmus általánosítható, és megmagyarázza azt az ismert jelenséget, hogy átmenetifém karbonil–komplexeiben a MCO hajlító rezgés frekvenciája növekszik a komplex telítettségével. ([S7])
- Feltártuk a $\text{Si}\equiv\text{Si}_n\text{O}_{3-n}$ típusú hibahelyek ($n = 0, 1, 2, 3$) elektronszerkezeti és ESR hiperfinom sajátosságaiban szerepet játszó szerkezeti és elektronikus hatások mechanizmusát. Ezek a hatások a következők: i) a hibahely centrumának szerkezete; ii) a központi Si atomhoz kapcsolódó atom elektronegativitása és iii) a környező oxidréteg polarizációs hatása. Megmutattuk, hogy a $\text{Si}\equiv\text{O}_3$ összetétel esetén adódó E'_γ hibahely hiperfinom sajátosságait nem befolyásolják az áthúzott Si atom töltésviszonyai. A kísérletekben észlelt S centrumot hozzárendeltük a $\text{Si}\equiv\text{SiO}_2$ összetételhez és megmagyaráztuk a hiperfinom dublett megjelenését a spektrumban. Értelmeztük a különféle $\text{Si}\equiv\text{Si}_n\text{O}_{3-n}$ hibahelyek sajátosságait az n lehetséges értékeinél. Az $\text{Si}\equiv\text{Si}_3$ egység esetén adódó P_b hibahely osztály különböző eseteit vizsgáltuk és a feltárt mechanizmusok segítségével javasoltunk egy új szerkezeti modellt a P_{b1} hibahelyre. A javasolt ún.

aszimmetrikusan oxidált dimer (AOD) szerkezet a kísérletek alapján felállított összes kritériumnak eleget tesz. Megmutattuk, hogy a határfelületi oxidréteg polarizációs hatása igen jelentős a P_{b1} hibahely esetén. ([S8–S10])

- Egy érdekes és meglepő delokalizációs jelenséget, a spintasztás jelenségét fedeztük fel paramágneses, hármas koordinációjú Si–ot tartalmazó rendszerekben és megadtuk a részletes elektronszerkezeti magyarázatát. Ha a paramágneses Si atomhoz nagy elektronegativitású heteroatom kapcsolódik, akkor a párosítatlan elektron a Si–Si kötés mentén delokalizálódik és a telített Si atom is ESR aktívvá válik. A spindelokalizációban a heteroatom nem vesz részt. A jelenség oka, hogy az elektronegativitás különbség jelentős hibridizációs változásokat indukál a telítetlen Si atom pályáiban, ami végül a párosítatlan elektronpálya és a Si–Si kötőpálya jelentős átfedéséhez vezet: mind a két új hibridpálya kétcentrumú, így a spin delokalizálódik. Megmutattuk a spintasztás és a hiperkonjugáció közötti különbségeket. A jelenség következménye az S hibahely kísérletileg is igazolt hiperfinom dublettje. Számításaink alapján a jelenséget amorf Si_3N_4 -ben és amorf GeO_2 -ben is kimutathatónak jósoltuk. ([S11])
- β -laktón katalitikus előállításának mechanizmusát dinamikus és statikus szimulációkkal vizsgáltuk és megállapítottuk, hogy a reakció négy elemi lépésben zajlik le: az epoxid gyűrű felnyílása, a C–C kötés kialakulása CO beékelődéssel, CO felvétel és végül a laktongyűrű kialakulása és a termék leválása a katalizátorokról. A metadinamikai szimulációk teljes egészében reprodukálni tudták a korábban végzett kísérletek és számítások alapján felállított reakciósémát. A legalacsonyabb energiájú reakcióúton találtunk egy korábban nem feltételezett, stabil, metalla–oxo–furanil gyűrűs köztiterméket. A szimulációk egy alternatív reakciómechanizmust is kimutattak, amelyről bebizonyítottuk, hogy az alkalmazott Lewis sav katalizátor természetétől függően válik kedvezőbbé: lágyabb Lewis sav katalizátor esetén a laktongyűrű képződés megelőzheti a CO felvételt. ([S12])
- Megvizsgáltuk az aceton vízben lejátszódó enol–oxo tautomerizációjának reakciómechanizmusát. Megmutattuk, hogy az intermolekuláris mechanizmusban

az oldószermolekulák szerepe rendkívül jelentős és többértű: a) a reakció egy hidrogénhíd kötéses oldószerláncon végigfutó protondiffúziót foglal magában; b) az oldószermolekulával való kölcsönhatás eredményeképpen a metilcsoport kedvező orientációja lehetővé teszi a reakció átmeneti állapotában a részleges kettős kötés kialakulását azáltal, hogy a szénatom negatív töltését hordozó elektronpálya át tud fedni az oxocsoport lazító π^* pályájával. A reakció sebességmeghatározó lépése a szénatom deprotonálódása, amit a protonlánc kialakulása és az enolképződés követ. Az aktív oldószerészvétel az intramolekuláris tautomerizáció 57.7 kcal/mol aktiválási energiagátját drasztikusan lejjebb szállítja: az intermolekuláris átrendeződés gátja 38.5 kcal/mol. ([S13])

- Periodikus modelleken végzett számításokkal megmutattuk, hogy MgO hordozón a Rh erőbben adszorbeálódik, mint a Pd, és a különbséget a fématomokban végbemenő promóció folyamat eltérő endotermicitásával magyaráztuk. NO és NO₂ tesztmolekulák segítségével megvizsgáltuk az adszorbeált fématomok kémiai sajátosságait és megmutattuk, hogy a Rh stabilizálja, míg a Pd gyengén aktiválja az NO molekulát. Ugyanakkor az NO₂-t mindkét fématom aktiválja. Az eredményeink azt jelzik, hogy a hordozóra felvitt fém diszperziófoka lényegesen befolyásolja annak katalitikus sajátosságait. ([S14])
- Pirit (100) felület szerkezeti és adszorpciós tulajdonságait, valamint reaktivitását vizsgáltuk. Megmutattuk, hogy mind a H₂O, mind pedig a H₂S esetén a molekuláris adszorpció jóval kedvezőbb, mint a disszociatív adszorpció, akár kis, akár nagy borítottságnál. A teljes H₂O borítottságnál kialakuló adszorpciós mintázatot a kialakuló hidrogénhíd kötések okozzák, míg a H₂S esetén a jóval gyengébb hidrogénhíd kötések és az elektronikus taszítások együttesen alakítják ki az adszorpciós réteget. Megvizsgáltuk két fontos hibahely: a kén rácslyuk és a monokoordinált kén hibahelyek szerkezeti és elektronikus sajátosságait. Megmutattuk, hogy a legreaktívabb monokoordinált S hibahely triplett elektronállapotban stabilizálódik, és egy Fe(+4)–S(-2) kölcsönhatás eredménye. A négyes oxidációs szám, ha nem is egyedi, de mindenképpen a különleges és ritka vasvegyületek közé helyezi a hibahely központját. Bizonyítottuk, hogy a hibahely egy felületi kén dimer heterolitikus hasadása nyomán létrejött semleges kénatom és egy felületi ötös koordinációjú vas reakciójából

jön létre. A számított törzselektron pályaenergia eltolódási értékek egyezése a kísérlettel és egyéb elméleti értékekkel további bizonyítékát adta hozzárendelésünknek. Megmutattuk, hogy a hibahely elektronállapota stabil a piritfelület vízádszorpciójával szemben. Ellentétben a hibahelyet tartalmazó felülettel, a tiszta felületet a H_2O , illetve H_2S adszorpciók réteg stabilizálja és további reakció csak a legkülső kénatomokon képzelhető el. ([S15–S17])

Az eredmények hasznosítása

A munkák alapkutatások. Így az eredmények hasznosítására két lehetőség kínálkozik: egyrészt további kutatásokhoz lehet őket felhasználni, másrészt kísérletek értelmezésére, illetve új kísérletek alapjául szolgálhatnak. A nitrogén-oxidok fématomokkal való reakcióinak értelmezése és az általános mechanizmus a katalíziskutatásban hasznosítható. A Si/SiO₂ határfelületen és a SiO₂-ben található hibahelyek tulajdonságainak megértése a félvezetők degradációs sajátosságainak javításában, ezáltal az elektronikai eszközök élettartamának növelésében játszik fontos szerepet. A hem-CO kölcsönhatás megértése hozzájárulhat a hemoglobin és mioglobin pontosabb kísérleti vizsgálataihoz. A metadinamika alkalmazása a katalíziskutatásban rámutatott arra, hogy milyen hatékony eszköz van a kezünkben a folyamatok ésszerű tervezéséhez és értékeléséhez. Akár mechanizmust, akár új reakcióirányokat kereshetünk úgy, hogy a véges hőmérsékletből származó hatásokat beépítjük a szimulációba. A tautomerizációs vizsgálataink hozzájárulhatnak a protolitikus oldószerekben lejátszódó folyamatok eredményesebb kontrolljához. A piritfelület tulajdonságainak és hibahelyeinek vizsgálatából egy egységes képet nyertünk egy mind vegyipari, mind pedig a prebiotikus reakciók szempontjából alapvetően fontos anyag mikroszkopikus felületéről és reaktivitásáról. Ez egyrészt a spektroszkópai kísérletek értelmezésében nyújt nagy segítséget, másrészt a további, a felületen lezajló kémiai reakciók elméletének kiindulópontja. A +4-es oxidációs számú vasion azonosítása pedig feltétlenül gazdagítja a vas kémiáját.

5. fejezet

Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani mindazoknak, akikkel az egyetemi doktori cím megszerzése óta együtt dolgozhattam.

Megköszönöm Mink Jánosnak, hogy a Spektroszkópai Osztályon töltött évek alatt a munkámat támogatta és fontosnak tartotta.

Köszönöm Pápai Imrének, hogy folyamatosan figyelemmel kísérte a munkámat, támogatta azt és örömmel dolgozott velem.

Köszönöm az Izotópkutató Intézet és a Kémiai Kutatóközpont vezetőségének, hogy a munkámat támogatták és hasznosnak tartották azt.

Köszönöm Akira Miyamotonak (Tohoku egyetem, Sendai), hogy lehetőséget biztosított egy egyéves kutató- és oktatómunkára Japánban, ahol rendkívül sok tapasztalatot sikerült szereznem.

Köszönöm Roberto Carnak, hogy lehetőséget adott egy összesen egyéves svájci tartózkodásra az IRRMA (EPFL, Lausanne) intézetben.

Köszönöm Alfredo Pasquarellonak (EPFL, Lausanne) az értékes, és igen gyümölcsöző együttműködésünket.

Köszönöm Michele Parrinellonak a lehetőséget, hogy a csoportjában (ETHZ, Lugano) dolgozhattam 4 évig, és izgalmas, új ismeretekkel gazdagodhattam.

Köszönöm Marco Bernasconinak (Università di Milano) az értékes együttműködésünket.

Köszönöm ezen felül Dobos Sándornak, Németh Csabának, Momoji Kubonak, Akira Endounak, Marcella Iannuzzinak, Alessandro Laionak, Clotilde Cuccinottának,

Alessandra Catellaninak, Gabriele Petraglionak, Matthias Kracknak, Sergei Churakovnak, Daniel Aktahnak, a mannoi CSCS kiváló szakembergárdájának, Lendvay Györgynek, Mayer Istvánnak, Schubert Gábornak, Bakó Imrének, Rozgonyi Tamásnak, Rokob Tibor Andrásnak, Hamza Andreának, Bencsura Ákosnak hogy együtt dolgozhattam velük és tanulhattam tőlük. Külön köszönöm Bakó Imre és Rozgonyi Tamás értékes javaslatait a disszertációval kapcsolatban. Rokob Tibor András verhetetlen \LaTeX trükkjei és észrevételei sokat segítettek a dolgozat végső formájának a kialakításában.

Köszönöm a Bolyai és Eötvös Ösztöndíjak támogatását. Köszönetet mondok az OTKA F016937, F025490, T016937 pályázatok keretében kapott anyagi támogatásért.

Saját közlemények

- [S1] A. Stirling, J. Phys. Chem. A **102**, (1998) 6565.
- [S2] A. Stirling, Chem. Phys. Lett. **298**, (1998) 101.
- [S3] A. Stirling, J. Am. Chem. Soc. **124**, (2002) 4058.
- [S4] Y. Hannachi, J. Mascetti, A. Stirling, I. Pápai, J. Phys. Chem. A **107**, (2003) 6708.
- [S5] A. Stirling, M. Iannuzzi, A. Laio, M. Parrinello, ChemPhysChem, **5**, (2004) 1558.
- [S6] C.S. Cucinotta, A. Ruini, A. Catellani, A. Stirling, J. Phys. Chem. A, **110**, (2006), 14013.
- [S7] I. Pápai, A. Stirling, J. Mink, K. Nakamoto, Chem. Phys. Lett. **287**, (1998), 531.
- [S8] A. Stirling, A. Pasquarello, J–C. Charlier, R. Car. Phys. Rev. Lett. **85**, (2000), 2773.
- [S9] A. Stirling, A. Pasquarello, Phys. Rev. B **66**, (2002), 245201.
- [S10] A. Stirling, A. Pasquarello, J. Phys. Cond. Matt. **17**, (2005), S2099.
- [S11] A. Stirling, A. Pasquarello, J. Phys. Chem. A **109**, (2005), 8385.
- [S12] A. Stirling, M. Iannuzzi, M. Parrinello, F. Molnar, V. Bernhart, G. Luinstra, Organometallics, **24**, (2005), 2533.
- [S13] C.S. Cucinotta, A. Ruini, A. Catellani, A. Stirling, ChemPhysChem, **7**, (2006), 1229.
- [S14] A. Stirling, I. Gunji, A. Endou, Y. Oumi, M. Kubo, A. Miyamoto, J. Chem. Soc. Faraday, **93**, (1997), 1175.
- [S15] A. Stirling, M. Bernasconi and M. Parrinello, J. Chem. Phys. **118**, (2003), 8917.
- [S16] A. Stirling, M. Bernasconi and M. Parrinello, J. Chem. Phys. **119**, (2003), 4934.
- [S17] A. Stirling, M. Bernasconi and M. Parrinello, Phys. Rev. B, **75**, (2007), közlésre elfogadva

Irodalomjegyzék

- [18] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B, **136**, (1964), 864.
- [19] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A **140**, (1965), 1133.
- [20] J.P. Perdew, K. Schmidt, in *Density Functional Theory and Its Application to Materials*; Eds: V. Van Doren, et al. AIP, Melville, NY, 2001.
- [21] K.E. Riley, B.T. Op't Holt, K.M. Merz, Jr., J. Chem. Theory Comp. ASAP cikk, DOI: 10.1021/ct600185a
- [22] A. Stirling J. Chem. Phys. **104**, (1996), 1254.
- [23] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, Can. J. Phys. **58**, (1980), 1200.
- [24] A. Becke, J. Chem. Phys., **88**, (1988), 2547.; C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B, **37**, (1988), 786.
- [25] J.P. Perdew és munkatársai, Phys. Rev. B **46**, (1992), 6671.; J.P. Perdew, in *Electronic Structure of Solids '91*, edited by P. Ziesche és H. Eschrig, (Akademie Verlag, Berlin, 1991); J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, (1992) 13244.
- [26] A.D. Becke, Phys. Rev. A, **38**, (1988), 3098.; J.P. Perdew, Phys. Rev. B, **33**, (1986), 8822., erratum in Phys. Rev. B., **38**, (1986), 7406.
- [27] A.D. Becke A.D., J. Chem. Phys., **98**, (1993), 5648.; C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B, **37**, (1988), 785.
- [28] J.L. Gavartin, P.V. Sushko, A.L. Shluger, Phys. Rev. B, **67**, (2003), 035108.
G. Pacchioni, F. Frigoli, D. Ricci D, Phys. Rev. B, **63**, (2000), 054102.
J. Lægsgaard, K. Stokbro, Phys. Rev. Lett., **86**, (2001), 2834.
- [29] DMol 3.0.0 version, October 1995. San Diego: Biosym/MSI, 1995.
- [30] Barone V. in *Recent Advances in Density Functional Methods, Part I*, Chong D.P. Ed.; World Scientific Publ. Co., Singapore, 1996; pp 287–334.
- [31] Kutzelnigg W.; Fleischer U.; Schindler iM., *The IGLO-Method: Ab Initio Calculation and Interpretation of NMR Chemical Shifts and and Magnetic Susceptibilities*, Springer–Verlag, Heidelberg, 1990; vol. 23.
- [32] G. Galli, A. Pasquarello, in *Computer Simulation in Chemical Physics*, pp 261–313, edited by M.P. Allen, D.J. Tildesley, (1993), Kluwer Acad. Publ.
- [33] P. Pulay, J. Comp. Chem. **3**, (1982), 556.
- [34] M.C. Payne, M. P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. **64**, (1992) 1045.
- [35] G.H. Golub, C.F. van Loan, *Matrix Computations*, 1996, John Hopkins University Press.
- [36] M. Fuchs, M. Scheffler, Comput. Phys. Commun. **119**, (1999) 67-98.
- [37] L. Kleinman, D.M. Bylander, Phys. Rev. Lett. **48**, (1982) 1425.
- [38] R. Fletcher, *Practical Methods of Optimization, Vol. 1*, (1980), Wiley, New York.
- [39] J. Simons, P. Jorgensen, H. Taylor, J. Ozment, J. Phys. Chem. **87**, (1983) 2745.

- [40] S.R. Billeter, A.J. Turner, W. Thiel, PCCP, **2**, (2000) 2177–2186
S.R. Billeter, A. Curioni, W. Andreoni, Comp. Met. Sci., **27**, (2003) 437–445.
- [41] G. Henkelman, B.P. Uberuaga, H. Jónsson, *J. Chem. Phys.*, **113**, (2000), 9901. G. Henkelman, H. Jónsson, *J. Chem. Phys.*, **113**, (2000), 9978.
- [42] K. Fukui, Acc. Chem. Res., **14**, (1981), 363.
- [43] I. Mayer, Chem. Phys. Lett. **97**, 270 (1983).
- [44] E. Pehlke and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **71**, 2338–2341 (1993).
- [45] R. Car, M. Parrinello, Phys. Rev. Lett., **55**, (1985), 2471.
- [46] A. Laio, M. Parrinello, Proc. Natl. Acad. Sci., **99**, (2002), 12562.
- [47] M. Iannuzzi, A. Laio, M. Parrinello, Phys. Rev. Lett., **90**, (2003), 238302.
- [48] A. St-Amant and D.R. Salahub, Chem. Phys. Lett., **169**, (1990), 387.; A. St-Amant, Thèse de doctorat, Université de Montréal (1992).
- [49] *DSolid User Guide*, October 1995. San Diego: Biosym/MSI, 1995
- [50] M.J. Frisch, et al, Gaussian 94, Gaussian 98, Gaussian 03, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1994, 1998, 2003.
- [51] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, Chem. Phys. Lett. **162**, (1989), 165.
- [52] A. Pasquarello, K. Laasonen, R. Car, C. Lee, D. Vanderbilt, Phys. Rev. Lett. **69**, (1992), 1982.; K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee, D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **47**, (1993), 10142.
- [53] CPMD, Copyright IBM Corp 1990-2006, Copyright MPI für Festkörperforschung Stuttgart 1997-2001.
- [54] R.W. Jones, J.L. Gole, J. Chem. Phys. **65**, (1976) 3800.
- [55] L.H. Dubois, J.L. Gole, J. Chem. Phys. **66**, (1977), 779.
- [56] J.L. Gole, D.R. Preuss, J. Chem. Phys. **66**, (1977), 3000.
- [57] J.L. Gole, S.A. Pace, J. Chem. Phys. **73**, (1980), 836.
- [58] Ritter D.; Weisshaar J.C. J. Phys. Chem. **93**, (1989) 1576.
- [59] Ritter D.; Weisshaar J.C. J. Phys. Chem. **94**, (1990) 4907.
- [60] Levy M.R. J. Phys. Chem. **93**, (1989) 5195.
- [61] S.A. Mitchell S.A, P.A. Hackett, J. Chem. Phys. **93**, (1990), 7813.
- [62] S.A. Mitchell S.A, P.A. Hackett, J. Chem. Phys. **93**, (1990), 7822.
- [63] Mark Parnis J.; Mitchell S.A.; Hackett P.A. J. Phys. Chem. **94**, (1990) 8152.
- [64] Campbell M.L.; McClean R.E. J. Phys. Chem. **97**, (1993) 7942.
- [65] Clemmer D.E.; Honma K.; Koyano I. J. Phys. Chem. **97**, (1993) 11480.
- [66] Campbell M.L. J. Chem. Phys. **104**, (1996) 7515.
- [67] Campbell M.L.; Metzger J.R. Chem. Phys. Lett. **253**, (1996) 158.
- [68] Plane J.M.C.; Rollason R.J. J. Chem Soc. Faraday Trans. **92**, (1996) 4371.
- [69] Campbell M.L.; Hooper K.L.; Kölsch E.J. Chem. Phys. Lett. **274**, (1997) 7.
- [70] Matsui R.; Senba K.; Honma K. J. Phys. Chem. A **101**, (1997) 179.
- [71] Honma K. J. Phys. Chem. A **103**, (1999) 1809.

- [72] Plane J.M.C.; Rollason R.J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, (1999) 1, 1843.
- [73] Vetter R.; Naulin C.; Costes M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, (2000) 643.
- [74] Campbell M.L.; Kölsch E.J.; Hooper K.L. *J. Phys. Chem.* **104**, (2000) 11147.
- [75] Campbell M.L.; McClean R.E. *J. Chem Soc. Faraday Trans.* **91**, (1995) 3787.
- [76] Campbell M.L. *J. Chem Soc. Faraday Trans.* **92**, (1996) 4377.
- [77] McClean R.E.; Pasternack L. *J. Phys. Chem.* **96**, (1992) 9828.
- [78] McClean R.E.; Campbell M.L.; Goodwin R.H. *J. Phys. Chem.* **100**, (1996) 7502.
- [79] Campbell M.L.; Hooper K.L. *J. Chem Soc. Faraday Trans.* **93**, (1997) 2139.
- [80] McClean R.E.; Campbell M.L.; Kölsch E.J. *J. Phys. Chem. A* **101**, (1997) 3348.
- [81] Campbell M.L. *J. Chem Soc. Faraday Trans.* **94**, (1998) 1687.
- [82] Campbell M.L. *Chem. Phys. Lett.* **294**, (1998) 339.
- [83] Campbell M.L. *J. Phys. Chem.* **100**, (1996) 19430.
- [84] Campbell M.L. *J. Chem Soc. Faraday Trans.* **94**, (1998) 353.
- [85] M.L. Campbell, *J. Chem. Phys.* **111**, (1999), 562.
- [86] Vinckier C.; Helaers J.; Christiaens P.; Remeysen J. *J. Phys. Chem. A* **103**, (1999) 11321.
- [87] P.M. Futerko, A. Fontijn, *J. Chem. Phys.* **95**, (1991), 8065.
- [88] P.M. Futerko, A. Fontijn, *J. Chem. Phys.* **97**, (1992), 3861.
- [89] P.M. Futerko, A. Fontijn, *J. Chem. Phys.* **98**, (1993), 7004.
- [90] Herschbach D.R. *Adv. Chem. Phys.* **10**, (1996) 319.
- [91] Delabie A.; Vinckier C.; Flock M.; Pierloot K. *J. Phys. Chem. A* **105**, (2001) 5479.
- [92] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 69th Ed.; CRC Press, Inc.: Boca Raton, Florida, 1988;
- [93] Merer A.J. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **40**, (1989), 407.
- [94] Baerends E.J.; Branchell V.; Sodupe M. *Chem. Phys. Lett.* **265**, (1997) 481.
- [95] Gunnarson O.; Jones R.O. *Phys. Rev. B* **31**, (1985) 7588.
- [96] Kutzler F.W.; Painter G.S. *Phys. Rev. B* **43**, (1991) 6865.
- [97] T.V. Russo, R.L. Martin, P.J. Hay, *J. Chem. Phys.* **101**, (1994), 7729.
- [98] Salahub D.R. *Adv. Chem. Phys.* **69**, (1987) 447.
- [99] Hirschfelder J.O.; Curtis C.F.; Bird R.B. *Molecular Theory of Gases and Liquids*; Wiley: New York, 1954.
- [100] A.K. Barua, T.K. Rai Dastidar, *J. Chem. Phys.* **43**, (1965), 4140.
- [101] Fischer C.F. *The Hartree–Fock Method for Atoms*; Wiley: New York, 1977.
- [102] Moore C.E. *Atomic Energy Levels As Derived From the Analyses of Optical Spectra*, Natl. Bur. Stand. (U.S.) Circ. 467, **1949**, Vol. 1.
Ionization energies in eV: Sc: 8.0, Ti: 9.9, V: 8.7, Mn: 14.3, Fe: 10.8, Co: 13.0, Ni: 8.8
- [103] D.A. Palmer, R. van Eldik, *Chem. Rev.* **83**, (1983) 651.
- [104] A. Behr, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27**, (1988) 661.
- [105] P. Braunstein, D. Matt, D. Nobel, *Chem. Rev.* **88**, (1988) 747.

- [106] M. Aresta, J.V. Schloss, Eds. *Enzymatic and Model Carboxylation and Reduction Reactions for Carbon Dioxide Utilization*; NATO ASI Ser. C No. 314; Kluwer: Dordrecht, The Netherlands, 1990.
- [107] W. Leitner, *Coord. Chem. Rev.* **153**, (1996) 257.
- [108] D.H. Gibson, *Chem. Rev.* **96**, (1996) 2063.
- [109] X. Yin, J.R. Moss, *Coord. Chem. Rev.* **181**, (1999) 27.
- [110] C. Song, A.M. Gaffney, K. Fujimoto, Eds. *CO₂ Conversion and Utilization*; ACS Symposium Series No. 809; American Chemical Society; Washington, DC, 2002.
- [111] H. Arakawa, és munkatársai, *Chem. Rev.* **101**, (2001) 953.
- [112] M.L. Campbell, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, (1999) 3731.
- [113] J. Mascetti, M. Tranquille, *J. Phys. Chem.* **92**, (1988) 2177.
- [114] G.V. Chertihin, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, (1995) 1595.
- [115] P.F. Souter, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, (1997) 7350.
- [116] M. Zhou, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, (1998) 13230.
- [117] M. Zhou, B. Liang, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **103**, (1999) 2013.
- [118] M. Zhou, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **103**, (1999) 2066.
- [119] X. Wang, M. Chen, L. Zhang, Q. Qin, *J. Phys. Chem. A* **104**, (2000) 758.
- [120] M. Chen, X. Wang, L. Zhang, Q. Qin, *J. Phys. Chem. A* **104**, (2000) 7010.
- [121] B. Liang, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **106**, (2002) 595.
- [122] R. Caballol, E.S. Marcos, J. Barthelat, *J. Phys. Chem.* **91**, (1987) 1328.
- [123] G.H. Jeung, *Mol. Phys.* **65**, (1988) 669.
- [124] G.H. Jeung, *Mol. Phys.* **67**, (1998) 747.
- [125] G.H. Jeung, *Chem. Phys. Lett.* **232**, (1995) 319.
- [126] M. Sodupe, V. Branchadell, A. Oliva, *J. Phys. Chem.* **99**, (1995) 8567.
- [127] L. Rodriguez-Santiago, M. Sodupe, V. Branchadell, *J. Chem. Phys.* **105**, (1996) 9966.
- [128] M. Sodupe, V. Branchadell, A. Oliva, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **371**, (1996) 79.
- [129] I. Papai, J. Mascetti, R. Fournier *J. Phys. Chem. A* **101**, (1997) 4465.
- [130] F. Galan, M. Fouassier, M. Tranquille, J. Mascetti, I. Papai, *J. Phys. Chem. A* **101**, (1997) 2626.
- [131] J. Mascetti, F. Galan, I. Papai, *J. Coord. Chem. Rev.* **190–192**, (1999) 557.
- [132] F. Mele, N. Russo, M. Toscano, F. Illas, in *New Trends in Quantum Systems in Chemistry and Physics*; Maruani, J., Ed.; Kluwer: Dordrecht, The Netherlands, 2000; Vol. 2.
- [133] A.M. Mebel, D.J. Hwang, *J. Phys. Chem. A* **104**, (2000) 11622.
- [134] I. Papai, Y. Hannachi, S. Gwizdala, J. Mascetti, *J. Phys. Chem. A* **106**, (2002) 4181.
- [135] A.M. Mebel, D.Y. Hwang, *J. Chem. Phys.* **116**, (2002) 5633.
- [136] D.Y. Hwang, A.M. Mebel, *Chem. Phys. Lett.* **357**, (2002) 51.
- [137] I. Papai, G. Schubert, Y. Hannachi, J. Mascetti, *J. Phys. Chem. A* **106**, (2002) 9551.
- [138] O. bGunnarson, R. O. Jones, *Phys. Rev. B* **31**, (1985), 7588.
- [139] F.W. Kutzler, G.S. Painter, *Phys. Rev. B* **43**, (1991), 6865.

- [140] T.V. Russo, R.L. Martin, P.J. Hay, J. Chem. Phys. **101**, (1994), 7729.
- [141] D.R. Salahub, Adv. Chem. Phys., **69**, (1987), 447.
- [142] G.S. Hammond, J. Am. Chem. Soc. **77**, (1955) 334.
- [143] E. Heilbronner, K. Wieland, Helv. Chim. Acta **30**, (1947), 947.
- [144] L.T. Scott, G.K. Agopian, J. Am. Chem. Soc. **99**, (1977), 4506.
- [145] R.W. Alder, G. Whittaker, J. Chem. Soc. Perkin Trans. **2** (1975), 714.
- [146] R.W. Alder, C. Wilshire, J. Chem. Soc. Perkin Trans. **2** (1975), 1464.
- [147] R.W. Alder, R.W. Whiteside, G. Whittaker, C. Wilshire, J. Am. Chem. Soc. **101**, (1979), 629.
- [148] J. Becker, C. Wentrup, E. Katz, K.-P. Zeller, J. Am. Chem. Soc. **102**, (1980), 5112.
- [149] L.T. Scott, M.A. Kirms, J. Am. Chem. Soc. **103**, (1981), 5875.
- [150] H. Gugel, K.-P. Zeller, C. Wentrup, Chem. Ber. **116**, (1983), 2775.
- [151] L.T. Scott, M.A. Kirms, B.L. Earl, J. Chem. Soc. Chem. Comm. **1983**, 1373.
- [152] A. Wetzel, K.-P. Zeller, Z. Naturforsch. B **42**, (1987), 903
- [153] L. Brouwer, J. Troe, Int. J. Chem. Kin. **20**, (1988), 379.
- [154] A. Laskin, A. Lifshitz, Isr. J. Chem. **36**, (1996), 257.
- [155] F. Keller, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, Liebigs Ann. Recueil **1997**, 2055.
- [156] L.T. Scott, Acc. Chem. Res. **15**, (1982), 52.
- [157] L.T. Scott, J. Org. Chem. **49**, (1984), 3021.
- [158] H.J. Kallen, PhD Dissertation, ETH, Zürich, 1958.
- [159] M.J.S. Dewar, K.M. Merz, J. Am. Chem. Soc. **107**, (1985), 6111.
- [160] M.J.S. Dewar, K.M. Merz, J. Am. Chem. Soc. **108**, (1986), 5142.
- [161] M.J.S. Dewar, K.M. Merz, J. Am. Chem. Soc. **108**, (1986), 5146.
- [162] R.W. Alder, S.P. East, J.N. Harvey, M.T. Oakley, J. Am. Chem. Soc. **125**, (2003), 5375.
- [163] M. Sprik, Faraday Discuss. **110**, (1998), 437.
- [164] Hasonló jelenséget írnak le: S.C. Ammal, H. Yamataka, M. Aida, M. Dupuis, *Science* **299**, (2003), 1555.
- [165] R.B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **8**, (1969), 781.
- [166] U. Burger, P.J. Thorel, Y. Mentha, *Chimia* **41**, (1987), 26.
- [167] T.J. Katz, R.J. Roth, N. Acton, E.J. Carnahan, *J. Org. Chem.* **64**, (1999), 7663.
- [168] Sato, K.; Hidaka, Y. *Combustion and Flame* **122**, (2000), 291–311.
- [169] M. Tsubaki, R.B. Srivastava and N.T. Yu. Biochemistry, **21** (1982) 113.
- [170] X.-Y. Li, T.G. Spiro, J. Am. Chem. Soc. **110**, (1988) 6024.
- [171] G.B. Ray, X.-Y. Li, J.A. Ibers, J.L. Sessler, T.G. Spiro, J. Am. Chem. Soc. **116**, (1994) 162.
- [172] S. Hu, K.M. Vogel, T.G. Spiro, J. Am. Chem. Soc. **116**, (1994) 11187.
- [173] T.G. Spiro, P.M. Kozlowski, J. Biol. Inorg. Chem. **2**, (1997) 516.
- [174] M. Tsuboi. Ind. J. Pure Appl. Phys. **26**, (1998), 188.

- [175] S. Hirota, T. Ogura, K. Shinzawa-Itoh, S. Yoshikawa, M. Nagai and T. Kitagawa. J. Phys. Chem. **98**, (1994), 6652.
- [176] D.F. Bocian and A. Ghosh. J. Phys. Chem. **100** (1996), 6363.
- [177] P.W. Villalta and D.G. Leopold. J. Chem. Phys. **98**, (1993), 7730.
- [178] R. Fournier, J. Chem. Phys. **99**, (1993) 1801.
- [179] M. Castro, D.R. Salahub, R. Fournier, J. Chem. Phys. **100**, (1994) 8233.
- [180] C. Adamo and F. Lej. J. Chem. Phys. **103**, (1995), 10605.
- [181] C.W. Bauschlicher, P.S. Bagus, C.J. Nelin and B.O. Roos. J. Chem. Phys. **85**, (1986), p. 354.
- [182] Y. Nishi, Jpn. J. Appl. Phys. **10**, (1971), 52.
- [183] M.G. Jani, R.B. Bossoli, L.E. Halliburton, Phys. Rev. B **27**, (1983), 2285.
- [184] P. Caplan, E. Poindexter, B. Deal, R. Razouk, J. Appl. Phys. **50**, (1979), 5847.
- [185] E.H. Poindexter, P.J. Caplan, B.E. Deal, R. Razouk, J. Appl. Phys. **52**, (1981), 879.
- [186] E.H. Poindexter, P.J. Caplan, Prog. Surf. Sci. **14**, (1983), 201.
- [187] K. L. Brower, Appl. Phys. Lett. **43**, (1983), 1111.
- [188] F.C. Rong, J.F. Harvey, E.H. Poindexter, G.J. Gerardi, Appl. Phys. Lett. **63**, (1993), 920.
- [189] H.J. von Bardeleben, M. Schoisswohl, J.L. Cantin, Colloids Surf. A **115**, (1996), 277.
- [190] A. Stesmans, V.V. Afanas'ev, J. Appl. Phys. **83**, (1998), 2449.
- [191] A. Stesmans, B. Nouwen, V.V. Afanas'ev, J. Phys. Condens. Matter **10**, (1998), L465; Phys. Rev. B **58**, (1998), 15801.
- [192] K.L. Brower, Z. Phys. Chem. (Leipzig), **151**, (1987), 177.
- [193] J.L. Cantin és munkatársai, M. Schoisswohl, H.J. von Bardeleben, N.H. Zoubur, M. Vergnat, Phys. Rev. B **52**, (1995), R11599.
- [194] P. Aubert, H.J. von Bardeleben, F. Delmotte, J.L. Cantin, M.C. Hugon, Phys. Rev. B **59**, (1999), 10677.
- [195] M. Cook, C.T. White, Phys. Rev. Lett. **59**, (1987), 1741; Phys. Rev. B **38**, (1998), 9674.
- [196] A.H. Edwards, Phys. Rev. B **36**, (1987), 9638.
- [197] A.H. Edwards, in *The Physics and Chemistry of SiO₂ and the SiO₂ Interface*, edited by C.R. Helms and B.E. Deal (Plenum, New York, 1988), p. 271.
- [198] J.H. Stathis, E. Cartier, A.H. Edwards, E.H. Poindexter, in *Silicon Nitride and Silicon Dioxide Thin Insulating Films*, edited by M.J. Deen és munkatársai, (Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1997), p. 259.
- [199] A.H. Edwards, W.B. Fowler, Microelectr. Rel. **39**, (1999), 3.
- [200] A. Stesmans, V.V. Afanas'ev, Microelectron. Eng., **48**, (1999), 113.
- [201] E.H. Poindexter, W.L. Warren, J. Electrochem. Soc., **142**, (1995), 2508.
- [202] R.A. Weeks, J. Non-Cryst. Solids, **179**, (1994), 1.
- [203] J.F. Conley, Jr., P.M. Lenahan, H.L. Ewans, R.K. Lowry, T.J. Morthorst, J. Appl. Phys., **76**, (1994), 2872.
- [204] F.J. Feigl, W.B. Fowler, K.L. Yip, Solid State Commun., **14**, (1974), 225.

- [205] J.K. Rudra and W.B. Fowler, Phys. Rev. B **35**, (1987), 8223.
- [206] D.L. Griscom, Phys. Rev. B **20**, (1979), 1823.
- [207] D.L. Griscom, Phys. Rev. B **20**, (1980), 4192.
- [208] V.V. Afanas'ev, A. Stesmans, J. Phys.: Condens. Matter. **12**, (2000), 2285.
- [209] W.L. Warren, P.M. Lenahan, B. Robinson, J.H. Stathis, Appl. Phys. Lett. **53**, (1988), 482.
- [210] V.V. Afanas'ev, J.M.M. de Nijs, P. Balk, A. Stesmans, J. Appl. Phys. **78**, (1995), 6481.
- [211] M.E. Zvanut, F.J. Feigl, W.B. Fowler, J.K. Rudra, P.J. Caplan, E.H. Poindexter, J.D. Zook, Appl. Phys. Lett. **54**, (1989), 2118.
- [212] D. Herve, J.-L. Leray, R.A.B. Devine, J. Appl. Phys. **72**, (1992), 3634.
- [213] B.J. Mrstik, V.V. Afanas'ev, A. Stesmans, P.J. McMarr, R.K. Lawrence, J. Appl. Phys. **85**, (1999), 6577.
- [214] V.V. Afanas'ev, A. Stesmans, A.G. Revesz, H.L. Hughes, J. Electrochem. Soc. **145**, (1998), 3157.
- [215] D.L. Griscom, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. **B1**, (1984), 481.
- [216] D.L. Griscom, J. Non-Cryst. Solids **73**, (1985), 51.
- [217] T. Uchino, M. Takahashi, T. Yoko, Phys. Rev. B **62**, (2000), 2983.
- [218] T. Uchino, M. Takahashi, T. Yoko, Phys. Rev. Lett. **86**, 92001, 5522.
- [219] E. Holzenkämpfer, P.W. Richter, J. Stuke, U. Voget-Grote, J. Non-Cryst. Solids **32**, (1979), 327.
- [220] D.L. Griscom, E.J. Friebele, J.K. Long, J.W. Fleming, J. Appl. Phys. **54**, (1983), 3743.
- [221] A. Stesmans, V.V. Afanas'ev Appl. Phys. Lett. **69**, (1996), 2056.
- [222] A. Stesmans, V.V. Afanas'ev Microelectron. Eng. **36**, (1997), 201.
- [223] A. Stesmans, B. Nouwen, V.V. Afanas'ev, Appl. Phys. Lett. **80**, (2002), 4753.
- [224] H. Hosono, R.A. Weeks, Phys. Rev. B **40**, (1989), 10543.
- [225] H. Hosono, H. Kawazoe, K. Oyoshi, S. Tanaka, J. Non-Cryst. Solids **179**, (1994), 39.
- [226] D.L. Griscom, E.J. Friebele, G.H. Sigel Jr., Solid State Commun. **15**, (1974), 479.
- [227] A.H. Edwards, W.B. Fowler, Microelectr. Rel. **39**, (1999), 3.
- [228] A. Stesmans, B. Nouwen, V.V. Afanas'ev, Phys. Rev. B **66**, (2002), 045307.
- [229] A. Stesmans, D. Pierreux, V.V. Afanas'ev, Rad. Eff. Def. Sol. **158**, (2003), 419.
- [230] J.H. Stathis, Solid State Comm. **79**, (1991), 119.
- [231] A. Stesmans, K. Vanheusden, Phys. Rev. B **44**, (1991), 11353.
- [232] D.L. Griscom, Phys. Rev. B **20**, (1980), 4192.
- [233] A. H. Edwards in *The Physics and Chemistry of SiO₂ and the SiO₂ Interface* edited by Helms C R and Deal B E (Plenum, New York, 1988) 271
- [234] F. Sim, C.R.A. Catlow, M. Dupuis, J.D. Watts J. Chem. Phys. **95**, (1991), 4215i.
- [235] E. O'Reilly, J. Robertson, Phys. Rev. B **27**, (1983), 3780.
- [236] A.H. Edwards, Phys. Rev. B **36**, (1987), 9638.
- [237] J.K. Rudra, W.B. Fowler, Phys. Rev. B **35**, (1987), 8223.
- [238] A.H. Edwards, W.B. Fowler, F.J. Feigl, Phys. Rev. B **37**, (1988), 9000.

- [239] A.H. Edwards, Appl. Surf. Sci. **39**, (1989), 309.
- [240] A. X. Chu, W.B. Fowler, Phys. Rev. B **41**, (1990), 5061.
- [241] A. X. Chu, W.B. Fowler, Phys. Rev. B **43**, (1991), 9199.
- [242] E.M. Dianov, V.O. Sokolov, V. B. Sulimov, J. Non-Cryst. Solids **149**, (1992), 5.
- [243] K.C. Snyder, W.B. Fowler, Phys. Rev. B **48**, (1993), 13238.
- [244] C.K. Ong, A.H. Harker, A.M. Stoneham, Interface Sci. **1**, (1993), 139.
- [245] A.H. Edwards, W.B. Fowler, T.S. Elicker, Mater. Sci. Forum **239–241**, (1997), 11.
- [246] G. Pacchioni, A.M. Ferrari, G. Ieranò, Faraday Discuss. **106**, (1997), 155.
- [247] G. Pacchioni, G. Ieranò, A.M. Márquez, Phys. Rev. Lett. **81**, (1998), 377.
- [248] G. Pacchioni, G. Ieranò, A.M. Márquez, Phys. Rev. B **57**, (1998), 818.
- [249] G. Pacchioni, M. Vitiello, Phys. Rev. B **58**, (1998), 7745.
- [250] B. Tuttle, Phys. Rev. B **60**, (1999), 2631.
- [251] G. Pacchioni, M. Vitiello, J. Non-Cryst. Solids **245**, (1999), 175.
- [252] S.P. Karna, H.A. Kurtz, Microelectron. Eng. **48**, (1999), 109.
- [253] S.P. Karna, H.A. Kurtz, W.M. Shedd, R.D. Pugh, B.K. Singaraju, IEEE Trans Nucl. Sci. **46**, (1999), 1544.
- [254] S.P. Karna, H.A. Kurtz, A.C. Pineda, W.M. Shedd, R.D. Pugh, in *Defects in SiO₂ and Related Dielectrics: Science and Technology*, edited by G. Pacchioni, D.L. Griscom, L. Skuja (Kluwer Academic Publishers)
- [255] A.C. Pineda, S.P. Karna, J. Phys. Chem. A **104**, (2000), 4699.
- [256] T. Uchino, M. Takahashi, T. Yoko, Phys. Rev. B **62**, (2000), 2983.
- [257] T. Uchino, M. Takahashi, T. Yoko, Phys. Rev. Lett. **86**, (2001), 5522.
- [258] V.A. Grisenko, Yu. N. Novikov, A.V. Shaposhnikov, Yu N. Morokov, Semiconductors **35**, (2001), 1041.
- [259] A.H. Edwards, P.V. Sushko, A.L. Shluger, V.B. Sulimov, IEEE Trans. Nucl. Sci. **49**, (2002), 1383.
- [260] K. Raghavachari, D. Ricci, G. Pacchioni, J. Chem. Phys. **116**, (2002), 825.
- [261] A.S. Mysovsky, P.V. Sushko, S. Mukhopadhyay, A.H. Edwards, A.L. Shluger, Phys. Rev. B **69**, (2004), 085202.
- [262] A. Courtot–Descharles, P. Paillet, J.L. Leray, J. Non-Cryst. Solids **245**, (1999), 154.
- [263] G. Pacchioni, Solid State Sci. **2**, (2000), 161.
- [264] S. Mukhopadhyay, P.V. Sushko, A.M. Stoneham, A.L. Shluger, Phys. Rev. B **70**, (2004), 195203.
- [265] D.C. Allan, M.P. Teter, J. Am. Ceram. Soc. **73**, (1990), 3247.
- [266] C.M. Carbonaro, V. Fiorentini, S. Massica, J. Non-Cryst. Solids **221**, (1997), 89.
- [267] M. Boero, A. Pasquarello, J. Sarnthein, R. Car, Phys. Rev. Lett. **78**, (1997), 887.
- [268] P. Blöchl, Phys. Rev. B **62**, (2000), 6158.
- [269] A. Stirling, A. Pasquarello, J–C. Charlier, R. Car, *Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ Interface-4*, edited by H.Z. Massoud, I.J.R. Baumvol, M. Hirose, E.H. Poindexter.

- (The Electrochemical Society, Toronto), p 283.
- [270] D. Donadio, M. Bernasconi, M. Boero, Phys. Rev. Lett. **87**, (2001), 195504.
- [271] Z-Y. Lu, C.J. Nicklaw, D.M. Fleetwood, R.D. Schrimpf, S.T. Pantelides, Phys. Rev. Lett. **89**, (2002), 285505.
- [272] C.J. Pickard F. Mauri, Phys. Rev. Lett. **88**, (2002), 086403.
- [273] M. Boero, A. Oshiyama, P.L. Silvestrelli, Phys. Rev. Lett. **91**, (2003), 206401.
- [274] D. Donadio, M. Bernasconi, Phys. Rev. B **71**, (2005), 073307.
- [275] H.A. Bent, Chem. Rev. **61**, (1961), 275 (1961).
- [276] F.J. Feigl, W.B. Fowler, K.L. Yip, Solid State Commun. **14** (1974), 225.
- [277] J.K. Rudra, W.B. Fowler, Phys. Rev. B **35** (1987), 8223.
- [278] J. Sarnthein, A. Pasquarello, and R. Car, Phys. Rev. Lett. **74**, (1995), 4682. Phys. Rev. B **52**, (1995), 12690.
- [279] A. Pasquarello, M.S. Hybertsen, R. Car, Nature **396**, (1998), 58.
- [280] K. Kato, T. Uda, K. Terakura, Phys. Rev. Lett. **80**, (1998), 2000.
- [281] B.S. Stefanov, K. Raghavachari, Surf. Sci. **389**, (1997), L1159.
- [282] H.G. Viehe, Z. Janousek, R. Merényi, L. Stella, Acc. Chem. Res., **18**, (1985), 148.
- [283] D.C. Nonhebel, J.C. Walton, *Free Radical Chemistry*, Cambridge University Press, London, 1974.
- [284] F.W. King, Chem. Rev., **76**, (1976), 157–186.
- [285] R. Improta, V. Barone, Chem. Rev., **104**, (2004), 1231–1253.
- [286] a) Shilov A. E.; Shul'pin G. B., Activation and Catalytic Reactions of Saturated Hydrocarbons in the Presence of Metal Complexes, Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 2000;
b) Evans H. J.; Bottomley P. J.; Newton W. E., Nitrogen Fixation Research Progress. Proceedings of the 6th International Symposium on Nitrogen Fixation, Corvallis/OR, August 4-10, 1985. - Dordrecht : Nijhoff, 1985.
- [287] a) Lee J. T.; Thomas P. J.; Alper H., J. Org. Chem. 2001, 66, 5424-26; b) Getzler Y. D. Y. L.; Mahadevan E. B.; Lobkosky V.; Coates G. W., J. Am. Chem. Soc. 2002, 124(7), 1174-1175, a Shell cég egy régebbi szabadalmát követve: (Shell) EP 577,206; c) Allmendinger M.; Eberhardt R.; Luinstra G. A.; Rieger B., J. Am. Chem. Soc. 2002, 125, 5646-7.
- [288] Molnar F.; Luinstra G.A.; Allmendinger M.; Rieger B., Chemistry Eur. J. 2003, 9, 1273-1280.
- [289] M. B. Smith, J. March, *March's Advanced Organic Chemistry*, Wiley, **2001**.
- [290] E. Tapuhi, W.P. Jencks, J. Am. Chem. Soc., **1982**, 104, 5758–5765.
- [291] J.L. Holmes, F.P. Lossing, J. Am. Chem. Soc., **1982**, 104, 2648–2649.
- [292] F. Turecheckcek, L. Brabec, J. Korvola, J. Am. Chem. Soc., **1988**, 110, 7984–7990.
- [293] A. J. Kresge, Pur. App. Chem., **1991**, 63, 213–221.
- [294] Y. Chiang, A.J. Kresge, N.P. Schepp, J. Am. Chem. Soc., **1989**, 111, 3977–3980.
- [295] Y. Chiang, A.J. Kresge, J.A. Santaballa, J. Wirz, J. Am. Chem. Soc., **1988**, 110, 5506–5510.
- [296] B. Capon, C. Zucco, J. Am. Chem. Soc., **1982**, 104, 7567–7572.

- [297] Y. Chiang, A.J. Kresge, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 6392–6395.
- [298] A savkatalizált enolizáció kísérleti gátja $\simeq 24$ kcal/mol.[294]
- [299] W.-E. Noack, *Theor. Chim. Acta*, **1979**, *53*, 101–119.
- [300] D. Lee, C.K. Kim, B. Lee, I. Lee, *J. Comp. Chem.*, **1997**, *18*, 56–96.
- [301] J.A. Long, N.L. Harris, K. Lammertsma, *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 6762–6767.
- [302] X. Hu, H. Li, W. Liang, S. Han, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 5935–5944.
- [303] N. Agmon, *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, *244*, 456–462.
- [304] P.L. Geissler, C. Dellago, D. Chandler, J. Hutter, M. Parrinello, *Science*, **2004**, *291*, 2121–2124.
- [305] B.C. Gates, *Chem. Rev.*, **95**, (1995), 511.
- [306] G. Schmid, *Chem. Rev.*, **92**, (1992), 1709.
- [307] S.J. Tauster, **20**, (1987), 389.
- [308] K. Heinemann, T. Osaka, H. Poppa and M. Avalos-Borja, *J. Catal.*, **83**, (1983) 61.
- [309] C. Duriez, C. Chapon, C.R. Henry and J.M. Rickard *Surf. Sci.* **230**, (1990), 123.
- [310] A.B. Kunz, *Phil. Mag.*, **51**, (1985), 209.
- [311] N.C. Bacalis and A.B. Kunz, *Phys. Rev. B*, **32**, (1985), 4857.
- [312] K.H. Johnson and S.V. Pepper, *J. Appl. Phys.*, **53**, (1982), 6634.
- [313] Y. Li, D.C. Langreth and M.R. Pederson, *Phys. Rev. B*, **52**, (1995), 6067.
- [314] L. Pedocchi, A. Goursot and B. Coq, *6th Intl. Conf. on Appl. of DFT in Chem. and Phys.*, Paris 1995
- [315] G. Pacchioni and N. Rösch, *J. Chem. Phys.*, **104**, (1996), 7329.
- [316] T.R. Ward, P. Alemany and R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, **97**, (1993), 7691.
- [317] U. Schönberger, O.K. Andersen and M. Methfessel, *Acta Metall. Mater.*, **40**, (1992), S1.
- [318] C. Li, R. Wu, A.J. Freeman and C.L. Fu, *Phys. Rev. B*, **48**, (1993), 8317.
- [319] I. Yudanov, G. Pacchioni, K. Neyman, N. Rösch, *J. Phys. Chem B*, **101**, (1997), 2786.
- [320] G. Pacchioni, L. Giordano, M. Baistrocchi, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, (2005), 226104.
- [321] L. Giordano, M. Baistrocchi, G. Pacchioni, *Phys. Rev. B.*, **72**, (2005), 115403.
- [322] M. Chiesa, M.C. Paginini, E. Giamello, D.M. Murphy, C. Di Valentin, G. Pacchioni, *Acc. Chem. Res.* **39**, (2006), 861.
- [323] R.L. Martin, P.J. Hay, *J. Chem. Phys.*, **75**, (1981), 4539.
- [324] P.S. Bagus, K. Hermann and C.W. Bauschlicher, Jr., *J. Chem. Phys.*, **81**, (1984), 1966.
- [325] G.J. Blyholder, *J. Chem. Phys.*, **68**, (1964), 2772.
- [326] M. Shelef, G.W. Graham, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **36**, (1994), 433.
- [327] T.T. Ward, R. Hoffmann, M. Shelef, *Surf. Sci.*, **289**, (1993), 85.
- [328] J.R. Brown, G.M. Bancroft, W.S. Fyle, and R.A.N. McLean, *Environ. Sci. Technol.* **13**, (1979), 1142.
- [329] O.M. Ogunsola and K. Osseo-Assare, *Fuel*, **66**, (1987), 467.
- [330] S.B. Lalvani, B.A. Deneve, and A. Weston, *Corrosion* **47**, (1991), 55.
- [331] Y. Xu and M.A.A. Schoonen, *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, (1995), 4605.

- [332] E. Blöchl, M. Keller, G. Wächtershäuser, and K.O. Stetter, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **89**, (1992), 8117.
- [333] C. Chyba, *Nature* **395**, (1998), 329 (1998).
erratum in *ibid.* **397**, (1999), 302.
- [334] J.A. Brandes, N.Z. Boctor, G.D. Cody, B.A. Cooper, R.M. Hazen, and H.S. Yoder, Jr., *Nature* **395**, (1998), 365.
- [335] L.E. Orgel, *Trends. Biochem. Sci.* **23**, (1998), 491.
- [336] A. Ennaoui, S. Fiechter, W. Jaegermann, and H. Tributsch, *J. Electrochem. Soc.* **133**, (1986), 97.
- [337] G. Chen, J.-M. Zen, F.-R. Fan, and A.J. Bard, *J. Phys. Chem.* **95**, (1991), 3682.
- [338] A.N. Buckley and R. Woods, *Appl. Surf. Sci.* **27**, (1987), 437.
- [339] J.R. Mycroft, G.M. Bancroft, N.S. McIntyre, J.W. Lorimer, and I.R. Hill, *J. Electroanal. Chem.* **292**, (1990), 139.
- [340] C. Pettenkofer, W. Jaegermann, and M. Bronold, *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.* **95**, (1991), 560.
- [341] H.W. Nesbitt and I.J. Muir, *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, (1994), 4667.
- [342] M. Bronold, Y. Tomm, and W. Jaegermann, *Surf. Sci.* **314**, (1994), L931.
- [343] S.W. Knipe, J.R. Mycroft, A.R. Pratt, H.W. Nesbitt, and G.M. Bancroft, *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, (1995), 1079.
- [344] J.M. Guevremont, D.R. Strongin, and M.A.A. Schoonen, *Surf. Sci.* **391**, (1997), 109.
- [345] D.J. Vaughan, U. Becker, and K. Wright, *Int. J. Miner. Process.* **51**, (1997), 1.
- [346] K. Laajalehto, I. Kartio, and E. Suoninen, *Int. J. Miner. Process.* **51**, (1997), 163.
- [347] A.G. Schaufuß, H.W. Nesbitt, I. Kartio, K. Laajalehto, G.M. Bancroft, and R. Szargan, *Surf. Sci.* **411**, (1998), 321.
- [348] A.G. Schaufuß, H.W. Nesbitt, I. Kartio, K. Laajalehto, G.M. Bancroft, and R. Szargan, *J. Electron Spec. Rel. Phen.* **96**, (1998), 69.
- [349] J.M. Guevremont, D.R. Strongin, and M.A.A. Schoonen, *Langmuir* **14**, (1998), 1361.
- [350] P. Bonnissel-Gissinger, M. Alnot, J.-J. Ehrhardt, and P. Behra, *Environ. Sci. Technol.* **32**, (1998), 2839.
- [351] J.M. Guevremont, J. Bebie, A.R. Elsetinow, D.R. Strongin, and M.A.A. Schoonen, *Environ. Sci. Technol.* **32**, (1998), 3743.
- [352] J.M. Guevremont, D.R. Strongin, and M.A.A. Schoonen, *Am. Mineral.* **83**, (1998), 1246.
- [353] H.W. Nesbitt, G.M. Bancroft, A.R. Pratt and M.J. Scaini, *Am. Mineral.* **83**, (1998), 1067.
- [354] H.W. Nesbitt, M.J. Scaini, H. Höchst, G.M. Bancroft, A.G. Schaufuss and R. Szargan, *Am. Mineral.* **85**, (2000), 850.
- [355] I. Uhlig, R. Szargan, H.W. Nesbitt, and K. Laajalehto, *Appl. Surf. Sci.* **179**, (2001), 222.
- [356] S. Mattila, J.A. Leiro and K. Laajalehto, *Appl. Surf. Sci.* **212–213**, (2003), 97.
- [357] J.A. Leiro, S. Mattila and K. Laajalehto, *Surf. Sci.* **547**, (2003), 157.
- [358] S. Mattila, J.A. Leiro and M. Heinonen *Surf. Sci.* **566–568**, (2004), 1097.

- [359] C.M. Eggleston, J.-J. Ehrhardt and W. Stumm, *Amer. Miner.* **81**, (1996), 1036.
- [360] K.M. Rosso, U. Becker, and M.F. Hochella Jr. *Am. Mineral.* **84**, (1999), 1535.
- [361] K.M. Rosso, U. Becker, and M.F. Hochella Jr. *Am. Mineral.* **84**, (1999), 1549.
- [362] A.K. Abass, Z.A. Ahmed, and R.E. Tahir, *J. Appl. Phys.* **61**, (1987), 2339.
- [363] T. Ollonqvist, R. Perälä, and J. Väyrynen, *Surf. Sci.* **377–379**, (1997), 201.
- [364] K.M. Rosso, U. Becker, and M.F. Hochella Jr. *Am. Mineral.* **85**, (2000), 1428.
- [365] U. Becker, K.M. Rosso, and M.F. Hochella Jr. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, (2001), 2641.
- [366] O. Schmidt, T.A. Fazan, J. Morais, and G.H. Fecher, *Surf. Sci.* **482–485**, (2001), 568.
- [367] A. Ennaoui, S. Fiechter, C. Pettenkofer, N. Alonso-Vante, K. Buker, M. Bronold, C. Hopfner, and H. Tributsch, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **29**, (1993), 289.
- [368] D. Rickard, *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, (1997), 115.
- [369] D. Rickard, G.W. Luther, III, *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, (1997), 135.
- [370] W.A. Kornicker and J.W. Morse, *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, (1991), 2159.
- [371] M.A.A. Schoonen, N.S. Fischer and M. Wente, *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, (1992), 1801.
- [372] J. Bebie, M.A.A. Schoonen, M. Fuhrmann and D.R. Strongin, *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, (1998), 633.
- [373] K.A. Kydros, G.P. Gallios and K.A. Matis, *J. Chem Tech. Biotech.* **59**, (1994), 223.
- [374] K. Andersson, M. Nyberg, H. Ogasawara, D. Nordlund, T. Kendelewicz, C.S. Doyle, G.E. Brown, Jr., L.G.M. Pettersson and A. Nilsson, *Phys. Rev. B* **70**, (2004), 195404.
- [375] T.A. Bither, R.J. Boucherd, W.H. Cloud, P.C. Donohue, and W.J. Siemons, *Inorg. Chem.* **7**, (1968), 2208.
- [376] Y. Zeng and N.A.W. Holzwarth, *Phys. Rev. B* **50**, (1994), 8214.
- [377] P. Raybaud, G. Kresse, J. Hafner, and H. Toulhoat, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, (1997), 11085.
- [378] J. Muscat, A. Hung, S. Russo, and I. Yarovsky, *Phys. Rev. B* **65**, (2002), 054107.
- [379] R. Ahuja, O. Eriksson, and B. Johansson, *Philos. Mag. B* **78**, (1998), 475.
- [380] V. Eyert, K.-H. Höck, S. Fiechter, and H. Tributsch, *Phys. Rev. B* **57**, (1998), 6350.
- [381] I. Opahle, K. Koepernik, and H. Eschrig, *Phys. Rev. B* **60**, (1999), 14035.
- [382] A.R. Gerson and T. Bredow, *Surf. Interface Anal.* **29**, (2000), 145.
- [383] A.M. Chaka, X.-G. Wang, and M. Scheffler, in *Proceedings of the First International Conference on Molecular Modeling and Simulation*, edited by Peter T. Cummings, Phillip R. Westmoreland, and B. Carnahan (CACHE, American Institute of Chemical Engineers, 2001), pp. 1–8.
- [384] K. M. Rosso, in *Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Vol. 42*, edited by R.T. Cygan and J.D. Kubicki (The Mineralogical Society of America, 2001), pp 199–271.
- [385] A. Hung, J. Muscat, I. Yarovsky and S.P. Russo, *Surf. Sci.* **513**, (2002), 511.
- [386] N.H. de Leeuw, S.C. Parker, H.M. Sithole, and P.E. Ngoepe, *J. Phys. Chem. B* **104**, (2000), 7969.
- [387] J. Cai and M.R. Philpott, *Comp. Mater. Sci.* **30**, (2004), 358.

- [388] M.R. Philpott, Y.Y. Goliney and T.T. Lin J. Chem. Phys. **120**, (2004), 1943.
- [389] G. Qiu, Q. Xiao, Y. Hu, W. Qin and D. Wang, J. Coll. Interf. Sci. **270**, (2004), 127.
- [390] G. U. von Oertzen, W. M. Skinner and H.W. Nesbitt Phys. Rev. B **72**, (2005), 235427.
- [391] K. Ellmer and C. Hopfner, Philos. Mag. A **75**, (1997), 1129.
- [392] V.L. Tauson, Mineralogiceskij **11**, (1989), 30.
- [393] Bray, W. C., Gorin, M. H., J. Am. Chem. Soc. **54**, (1932), 2121.
- [394] A. I. Balch, Y.-W. Chan, R.-J. Chen, G. N. La Mar, L. Latos-Grazynski and M. W. Renner, J. Am. Chem. Soc. **106**, (1984), 7779.
- [395] Y. Mizutani, S. Hasimoto, Y. Tatsuno, T. Kitagawa, J. Am. Chem. Soc. **112**, (1990), 6809.
- [396] M. Momentaue, C.A. Reed, Chem. Rev. **94**, (1994), 659.
- [397] P.A. Redhead, Vacuum **12**, (1962), 203.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
Rövidítések jegyzéke	5
2. Módszerek	7
3. Eredmények	20
3.1. Kevésatomos reakciók mechanizmusa gázfázisban	20
3.1.1. Nitrogén-oxidok (N_2O és NO_2) reakciója $3d$ átmenetifémekkel	20
3.1.2. $\text{Ni} + \text{CO}_2$ reakciója	31
3.1.3. Azulén termikus átrendeződése naftalinná	36
3.1.4. Aceton termikus átrendeződései	44
3.2. Sokatomos rendszerek sajátosságainak modellezése	48
3.2.1. Hem-CO különleges rezgési sajátosságának elektronszerkezeti értel- mezése	48
3.2.2. Paramágneses háromvegyértékű hibahelyek amorf SiO_2 -ben és Si/SiO_2 határfelületen	51
3.2.3. A spintaszítás jelensége	63
3.3. Sokatomos rendszerekben lejárló reakciók dinamikai modellezése	74
3.3.1. β -lakton katalitikus előállítása epoxidból és szénmonoxidból: dina- mikai és statikus számítások	74
3.3.2. Enol-oxo tautomerizáció protolitikus oldószerben	81
3.4. Szilárd felületen játszódó jelenségek vizsgálata	86
3.4.1. Ródium és palládium atomok adszorpciója és reaktivitása MgO hor- dozón	86
3.4.2. Pirit (100) felület adszorpció és kémiai tulajdonságainak vizsgálata	92
4. Összefoglalás, az eredmények hasznosítása	113
5. Köszönetnyilvánítás	119
Saját közlemények	121
Irodalomjegyzék	122